

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA**

Hornicko – geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

**METODY STANOVENÍ ZÁTĚŽE PRACHOVÝCH ČÁSTIC
V OVZDUŠÍ**

bakalářská práce

Autor:

Marek Kucbel

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

Ostrava 2011

VŠB - TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA

Faculty of mining and geology

Institute of environmental engineering

**THE METHODS FOR DETERMINATION OF
PARTICULATE MATTER IN EMISSIONS**

bachelor thesis

Author:

Marek Kucbel

Supervisor:

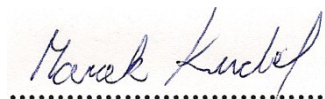
prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

Ostrava 2011

Prohlášení:

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 20. 4. 2011



Marek Kucbel

Poděkování:

Tímto bych chtěl upřímně poděkovat paní prof. Ing. Heleně Raclavské, CSc., za odborné vedení, za cenné rady, připomínky a za její čas věnovaný při vypracovávání mé bakalářské práce.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá metodami stanovení zátěže prachovými částicemi v ovzduší. Konkrétně metodami měření PM_{10} v emisích, ve volném ovzduší a novými metodami pro výběr indikačních parametrů hlavních zdrojů znečištění. V úvodní části jsou popsány částice PM_{10} , jejich vliv na lidské zdraví a životní prostředí, zdroje a distribuci těchto částic. Hodnotí technologické procesy z hlediska vzniků prachových částic a geochemické složení. Experimentální část se zabývá vývojem znečištění prachovými částicemi v ostravsko - karvinské průmyslové aglomeraci. Nově byla testována možnost použití barevných spekter částic PM_{10} zachycených na filtrech ve vztahu k obsahu uhlíku a dalších prvků (N, H a stopové prvky).

Klíčová slova: PM_{10} , metody měření PM_{10} , geochemie prachových částic

Abstract

The bachelor thesis deals with the methods for determination of particulate matter in air. The main interest was oriented on methods for measuring of PM_{10} in the emissions, in ambient air, and new methods for the selection of parameters indicating the major sources of pollution. The introductory section describes the PM_{10} , their influence on human health and the environment, resources and distribution of these particles. Practical part of bachelor thesis deals with the time development of particulate matter pollution in the Ostrava - Karvina industrial agglomeration. The newly was tested the possibilities to utilize the colour spectrum of PM_{10} particles in relationship to the content of carbon and other elements (H, N and trace elements).

Key words: PM_{10} , PM_{10} measurement methods, geochemical composition of particulate matter

Obsah

Úvod a cíl práce.....	1
1 Charakteristika poletavého prachu	2
1.1 PM ₁₀	3
1.2 Vliv PM ₁₀ na zdraví	4
1.3 Vliv PM ₁₀ na životní prostředí	5
2 Zdroje a distribuce částic PM₁₀ v ovzduší	6
2.1 Primární zdroje PM ₁₀	6
2.2 Sekundární PM ₁₀	7
2.3 Depozice částic.....	7
3 Hodnocení technologických procesů z hlediska produkce částic prachu	9
3.1 Hodnocení stavů emisí částic prachu v Evropě.....	9
3.2 Hodnocení stavů emisí částic prachu v České republice	10
3.3 Srovnání prachových částic z biomasy a fosilních paliv	10
3.4 Procentuální zastoupení PM ₁₀ v emisích prachu.....	12
4 Geochemické složení prachových částic	13
4.1 Uhlík v prachových částicích	14
4.1.1 Elementární uhlík.....	14
4.1.2 Organický uhlík	15
4.2 Polycyklické aromatické uhlovodíků v prachových částicích	15
4.3 Těžké kovy v prachových částicích	17
4.4 Chemické sloučeniny v prachových částicích.....	18
4.5 Chemické složení a tvar prachových částic	20
5 Metody měření prachových částic.....	21
5.1 Záchyt prachových částic a odběr vzorku ovzduší	21

5.2	Omezení emisí tuhých znečišťujících látek	22
5.3	Metody měření PM ₁₀ v emisích	22
5.3.1	Gravimetrická metoda.....	23
5.3.2	Manuální gravimetrická metoda podle normy ČSN EN 13284-1	23
5.3.3	Manuální gravimetrická metoda podle normy ČSN ISO 9096.....	25
5.3.4	Radiometrická metoda	27
5.3.5	Fotometrická metoda	27
5.3.6	Odběr vzorku pro tříděné odběry - odběrová aparatura VAPS	28
5.4	Metody měření PM ₁₀ v imisích	29
5.4.1	Gravimetrie (GRV).....	29
5.4.2	Oscilační mikrováhy TEOM.....	30
5.4.3	Radiometrie - absorpce beta záření (RADIO)	32
5.4.4	Soubor metod zavedených US EPA	35
5.5	„Black smoke“	37
5.6	Referenční metody pro modelování	37
6	Nové metody pro výběr indikačních parametrů hlavních zdrojů znečištění	38
6.1	Black carbon.....	38
6.1.1	Aethalometr	39
6.2	Indikace polycyklických aromatických uhlovodíků v PM.....	41
6.2.1	EcoChem PAS 2000CE	42
6.3	Měření aerodynamického průměru	43
6.3.1	Aerodynamický spektrometr částic Model 3321	43
7	Vlastní analýza prachových částic.....	44
7.1	Spektrofotometrické měření.....	44
7.2	Vlastní měření barevného spektra	45

7.3	Analýza stopových prvků.....	53
8	Vývojové trendy v zátěži PM₁₀ v oblasti ostravsko - karvinské aglomerace	58
8.1	Měření suspendovaných částic v ostravsko - karvinské aglomeraci.....	59
8.2	Vývoj znečištění.....	61
8.3	Analýza suspendovaných částic frakce PM ₁₀ v Ostravě	62
8.3.1	Metody používané k měření částic ostravsko - karvinské aglomeraci	63
8.4	Závislost koncentrací PM ₁₀ na meteorologických podmínkách rozptylu	64
8.5	Projekt Air Silesia	65
	Diskuze.....	66
	Závěr	69
	Seznam literatury.....	70
	Seznam obrázků.....	78
	Seznam tabulek	79

Úvod a cíl práce

Území České republiky, je značně exponované suspendovanými částicemi prachu pocházejícími ze spalovacích procesů z průmyslu, spalování fosilních paliv a biomasy, lokálních topenišť a v neposlední řadě z dopravy. Pro zlepšení kvality ovzduší je nutné omezit primární vstup emisí těchto částic. Moravskoslezský kraj, konkrétně, pak Ostravsko - Karvinsko patří z hlediska suspendovaných částic k nejvíce zatíženým oblastem České republiky. Situace je sice řešená politickými, ekonomickými a administrativními nástroji, přesto zatím nebylo dosaženo přijatelné změny. V současné době jsou v rámci imisní sítě ČR sledovány koncentrace prachových částic frakce PM₁₀ a PM_{2.5}. Tyto frakce se dostávají až do plic a působí negativně na lidské zdraví a to je hlavní důvod jejich monitoringu. Suspendované částice jsou pro lidský organismus nebezpečné především z důvodu chemických látek, jež jsou na tyto částice vázané. Nebezpečí spočívá i v tom, že částice frakce PM₁₀ a PM_{2.5} nejsou viditelné pouhým okem, což si dle mého názoru spousta lidí neuvědomuje. Monitoring suspendovaných částic je provozován českým hydrometeorologickým ústavem. Měření koncentrací suspendovaných částic je měřeno na manuálních a automatických stanicích, které využívají různé měřicí metody a přístroje. Technologický pokrok je znatelný i v této oblasti a objevují se nové a dokonalejší přístroje měřící koncentraci suspendovaných částic.

Cílem práce je vytvoření přehledu o možnostech měření PM₁₀ v emisích a imisích (hmotností indikace znečištění) a ověření použití nových metod pro indikaci geochemického složení prachových částic na základě použití informací o barevném charakteru částic a elementárním chemickém složení PM₁₀.

1 Charakteristika poletavého prachu

Pojem poletavý prach, je do jisté míry nesprávným českým ekvivalentem pro „*particulate matter*“ (vycházející z klasifikace EPA). Podle oblasti použití pojem *particulate matter* překládáme také jako *aerosolové částice* (hodnotíme-li kvalitu volného ovzduší) nebo *tuhé znečišťující částice* (při posuzování odpadních plynů). „*Particulate matter*“ (PM) představuje širokou škálu chemicky a fyzikálně různorodých látek, tvořených směsí pevné a kapalné částice rozptýlené ve vzduchu. Částice mohou být popsány podle velikosti, mechanismu tvorby, původu, chemického složení, chování v atmosféře a způsobu měření. (www.irz.cz, www.epa.gov)

Nepřesnou definici poletavého prachu zcela nahrazují velikostní skupiny poletavého prachu označované jako PM_x, jež obsahují částice o velikosti x μm (mikrometrů). Velikost částic je přímo spojena s jejich potenciálem negativního působení na lidské zdraví. Nejčastěji rozlišujeme frakce PM₁₀, PM_{2,5} a PM_{10-2,5}.

PM₁₀ - jsou obecně definovány jako prachové částice, jejichž velikost je rovná, nebo menší než aerodynamický průměr 10 mikrometrů a ukládají se v plicích;

PM_{2,5} - jemné frakce částic, definované jako částice s aerodynamickým průměrem 2,5 mikrometrů nebo menším a dostávají se až do plicních sklípků (alveol).

PM_{2,5-10} - hrubé frakce částic, definované jako částice, jež mají aerodynamický průměr mezi 2,5 až 10 mikrometry)

Výzkumy prováděné v posledních letech však ukázaly, že je důležité se také věnovat pozornost submikronovým částicím PM₁ a PM_{0,1} (www.epa.gov, Kurfürst, 2008).

Významným kritériem rozdělení pro poletavý prach je také jeho chemické složení, proto můžeme prachové částice klasifikovat podle obsahu škodlivých příměsí do dvou skupin:

1. prachové částice s obsahem toxických látek:

- (např. těžké kovy, persistentní organické látky, biologicky aktivní toxické látky)

2. *prachové částice neobsahující toxické látky:*

- prachové částice s fibrogenním účinkem (např. azbestový prach, černouhelný prach, grafit, mastek, slída, keramické jíly, živec, kaolin, šamot, prachy v metalurgickém průmyslu);
- prachy bez fibrogenního účinku s výrazným dráždivým účinkem (např. bavlna, len, konopí, juta, srst, peří, čedičová a skleněná vlákna, uhličitany alkálií, pálené vápno);
- prachy bez fibrogenního a dráždivého účinku, hnědouhelný prach, jiné než výše jmenované průmyslové a neprůmyslové prachy (Kurfürst, 1998).

Obecně lze říci, že poletavý prach by sám o sobě nebyl škodlivý, kdyby se na něj ve volném ovzduší nevázaly chemické látky, které jsou následně příčinou nežádoucího účinku na lidské zdraví (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009).

1.1 PM₁₀

Částice frakce PM₁₀ jsou kombinací velkého množství různých chemických látek emitovaných z mnoha různých zdrojů. Absence jasné chemické definice vedla k mnoha problémům v oblastech, jako je měření, rozdělení zdrojů, nakonec i účinky na lidské zdraví a vliv na ekosystémy. Bylo, však provedeno velké množství studií a získáno mnoho praktických poznatků, které vedly k lepšímu poznání těchto částic (Sloss a Smith, 2000).

PM₁₀ je to definováno jako vzorkování thorakálních částic ve volném ovzduší, kdy vdechované thorakální částice pronikají za hrtan a dostávají se až do průdušek. Jedná se tedy ve své podstatě o konvenci, jíž se určitému typu vzorkovacího zařízení přikládá vlastnost separovat aerosolové částice do dvou skupin:

- na částice o aerodynamickém průměru větším než 10 µm, které se nezachycují
- na částice o aerodynamickém průměru menším než 10 µm, které se zachycují.

Thorakální konvence je tedy specifikace přístrojů k odběru vzorků pro stanovení thorakální frakce (www.irz.cz).

Jednoduší definici chápeme PM₁₀ jako: „*částice s aerodynamickým průměrem menším než 10 µm a měrnou hmotou 1000 kg/m³*. Ideální třídící zařízení oddělí částice požadované

velikosti se 100 % účinností, skutečné třídící zařízení musí odloučit částice požadované velikosti s 50 % pravděpodobností“ (Hnilicová, 2008).

Vysoké hodnoty PM₁₀ mají negativní vliv na lidské zdraví a vegetaci, tudíž nesmí být evropští obyvatelé vystavení roční průměrné hodnotě PM₁₀ vyšší než 40 µg·m⁻³ a koncentrací PM₁₀ vyšší než 50 µg·m⁻³, kdy přípustná četnost nesmí překročit třicet pět dní během kalendářního roku (Puxbaum et al., 2009).

1.2 Vliv PM₁₀ na zdraví

Negativní vliv PM₁₀ je způsoben především chemickými látkami vázanými na tuto frakci, ať už to je méně nebezpečné železo, křemík, přes závažnější hliník, těžké kovy, dusičnany a konče u perzistentních organických polutantů a polycyklických aromatických uhlovodíků. Nelze však opomenout i přírodní polutanty, které se mohou na tuto frakci vázat. Jedná se především o různé bakterie, viry, plísňové spóry, alergenní pyly, či různé fragmenty z rostlin a hmyzu. Mezi hlavní parametry, způsobující zdravotní účinky, patří velikost a povrch částic, počet a složení částic (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009; Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, 2003)

Částice PM₁₀ projdou, přes horní cesty dýchací a dostávají se až do plic. Poškozují především kardiovaskulární a plicní systém. Chronická expozice zvyšuje kojeneckou úmrtnost, přispívá ke vzniku chronické bronchitidy a chronických plicních chorob. Důsledkem absorpce organických látek s mutagenními a karcinogenními účinky vázaných na PM₁₀ existuje potenciální možnost zhoubného bujení plicních buněk (www.irz.cz; WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2006)

Krátkodobé zvýšení denních koncentrací částic PM₁₀ má za následek především nárůst celkové nemocnosti i úmrtnosti, především pak onemocnění srdce a cév, či větší počet osob hospitalizovaných pro nemoci dýchacího ústrojí. Naopak dlouhodobé zvýšení koncentrací PM₁₀ přispívají ke snížení plicních funkcí u dětí i dospělých, častější výskyt onemocnění dýchacího ústrojí, výskytu symptomů chronického zánětu průdušek a zkrácení délky života (Puklová, 2010).

Četné epidemiologické studie prováděné od konce osmdesátých let devatenáctého století až po současnost vyhodnotili statistickou souvislost mezi koncentrací PM₁₀ v ovzduší a účinky na lidské zdraví. Především se jedná o zhoršení astmatických záchvatů, snížení plicních funkcí, obstrukční plicní nemoci, pneumonie, aj. Pro tyto závěry však neexistuje experimentální důkaz. Kyselé složky PM₁₀ (sulfáty a nitráty) se dostávají hluboko do plic, kde způsobují záněty plic a mohou vést k ucpaní dýchacích cest. Kyselost může také způsobit senzorickou inhibici plic, má vliv na pomalejší růst plic u dětí, snížení jejich relativního objemu a zvýšení rizika výskytu astma (M15 Monitoring PM₁₀ and PM_{2.5}, 2006).

1.3 Vliv PM₁₀ na životní prostředí

Mokrou nebo suchou atmosférickou depozicí částice PM₁₀ sedimentují během několika hodin. Prach sedimentuje na povrch listů, je zmenšena aktivní plocha listů a dochází ke zpomalení procesu fotosyntézy a metabolických procesů. Usazuje se v oblasti průduchu a omezuje tak výměnu dýchacích plynů rostlin. Vstupem do půdního prostředí, mohou znečišťující látky vázané na frakci PM₁₀ působit na bakterie nezbytné v koloběhu živin, které pro rostliny zpřístupňují dusík a síru nutné pro jejich růst, a dále ovlivňovat houby, které se spolupodílejí na mykorhize, při níž se dodává rostlinám voda s rozpuštěnými minerálními látkami opět nepostradatelná pro jejich růst. Výše jmenované a další vlivy na půdní prostředí mají za následek změnu ekologických procesů toků energie, koloběhu a inhibice příjmu živin a celkově tak mění původní strukturu ekosystému a biologickou rozmanitost. Působení je zpravidla chronické a jeho důsledky se mohou dostavit až po delší době. Stejně jako u člověka tak i u živočichů vstupuje prach do dýchacích orgánů. Sekundárně pak může mít vliv na reprodukci a růst organismu (www.irz.cz; Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2001; Keder, et al., 2009).

Částice frakce PM₁₀ způsobují rozptyl slunečního záření zpět do prostoru a ovlivňují tak energetickou bilanci Země. V regionálním měřítku dochází také k projasnění mraků a ke změně srážkového režimu v těchto mracích (voda se ochotněji sráží, pokud existuje tzv. kondenzační jádro, kterým mohou být právě částice prachu) (www.irz.cz).

2 Zdroje a distribuce částic PM₁₀ v ovzduší

Částice PM₁₀ vznikají jako přímé emise vznikající přímo z emisí z některých přírodních a antropogenních zdrojů, ale také sekundárně interakcí se znečišťujícími látkami nacházejícími se v ovzduší. Velikostní frakce PM₁₀ setrvávají v atmosféře oproti jemným frakcím (PM_{2,5}) kratší dobu, což je způsobené jejich větší měrnou hmotností. Jsou na ně vázané především primární emise pocházející ze zdroje, avšak většina obvyklých plynných látek znečišťujících ovzduší jako je oxid siřičitý, oxidy dusíku, amoniak a těkavé organické sloučeniny působí jako prekurzory pro tvorbu sekundárních částic. Nelze opomenout fakt, že částice PM₁₀ jsou tvořeny převážně prvky přírodního původu (jako je vápník, železo, hořčík, mangan sodík, křemík, stroncium aj.), které tvoří více než 40 % celkové hmotnosti frakce PM₁₀. Rovněž mohou obsahovat 10 až 50 % uhlíkatých částic (Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2001; Theakston, 2006).

Distribuce částic je jeden z nejdůležitějších fyzikálních parametrů určující chování suspendovaných částic v atmosféře. Fyzikálními procesy nukleace a kondenzace vznikají sekundární částice. Nukleace vede ke zvýšení počtu a hmotnosti částic. Kondenzací dochází ke zvýšení hmotnosti částic, celkový počet částic se nemění. Částice, které jsou schopny kondenzovat, vytváří nové povrchy na již existujících částicích, nebo tvořit nové částice. Relativní význam nukleace/kondenzace závisí na rychlosti tvorby kondenzátů na povrchu existujících částic (Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2001).

2.1 Primární zdroje PM₁₀

Přírodní zdroje můžeme rozdělit na *biogenní* (viry, bakterie, spóry plísní, fragmenty pylů, části rostlin a živočichů), *geogenní* (půdní prach z erodovaných půd a mořské soli) nebo *vzniklé přírodním požárem* (požár vzniklý zásahem blesku). Oxidaci terpenů pocházejících z vegetace dochází k sekundární tvorbě PM. Amonné ionty (NH₄⁺), které mají významnou roli pro regulaci pH částic PM, vznikají z plynného amoniaku NH₃, jehož zdrojem jsou erodované půdy (Theakston, 2006).

Antropogenní zdroje PM částic dělíme na tzv. stacionární a mobilní zdroje. Mezi stacionární zdroje patří především procesy, kdy dochází ke spalování fosilních paliv ať už ve výkonných elektrárnách či v domácích topeništích, dále pak průmyslové

technologie (bez spalovacích procesů), petrochemický průmysl, likvidace odpadů a recyklace, stavební činnost, zpracování dřeva, spalování dřeva a biomasy, metalurgie aj. Mobilní zdroje pocházejí z dopravy, především z emisí motorových vozidel (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009).

Celkově lze konstatovat, že během posledních let došlo k relativnímu snížení emisí PM₁₀ z průmyslu, ale naopak se zvýšil podíl z dopravy. Pokles primárních emisí PM₁₀ je výsledkem poklesu spotřeby pevných paliv, který je způsoben hospodářskou restrukturalizací ve střední a východní Evropě a zpřísněním požadavků na regulaci emisí ze stacionárních a mobilních zdrojů pro celou Evropskou unii (Theakston, 2006).

2.2 Sekundární PM₁₀

Prekurzory sekundárních PM₁₀ částic mají přirozené i antropogenní zdroje, stejně jako primární PM. Meteorologické podmínky (rychlost větru, vlhkost, teplota, hustota vzduchu, aj.) ovlivňují vznik sekundárních částic a dlouhodobé výzkumy poukazují na to, že během teplejších měsíců je vznik druhotných částic PM vyšší. Důsledkem chemických (chemické reakce) a fyzikálních (nukleace, kondenzace) procesů s anorganickými a organickými plynnými prekurzory obsaženými v atmosféře dochází ke vzniku sekundárních PM částic. Na částice PM jsou vázány především dusičnany, oxidy síry, těžké kovy, polyaromatické uhlovodíky a těkavé organické látky (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009; Keder, et al., 2009; M15 Monitoring PM10 and PM2.5, 2006).

2.3 Depozice částic

Suspendované částice jsou spolu s dalšími znečišťujícími látkami odstraňovány z atmosféry procesem mokré a suché depozice. Mokrý depozice zahrnuje začlenění atmosférických částic a plynů do oblaků a jejich následné srážení a spad na zemský povrch ve formě srážek (dešťových, sněhových, případně ve formě ledu). Mokrý depozice závisí na množství srážek, vlhkosti a teplotních podmínkách a okolní koncentraci znečišťujících látek. Koncentrace suspendovaných částic a rozpuštěných látek je nejvyšší na počátku srážek a postupně klesá. Značná část srážek je ve vegetačním období zachycena listy stromů a zbytek se dostává do půdního a vodního prostředí. V půdě se mohou tyto částice začlenit do složek ovlivňujících biogeochemické cykly. Koncentrace suspendovaných částic jsou často mnoho násobně vyšší v mlze než ve srážkách nebo vnějším ovzduší

v důsledku orografických vlivů (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009).

Předvídat a odhadnout suché depozice není kvůli velikosti, rozmanitosti ploch a různého chemického složení suspendovaných částic jednoduché. Částice s průměrem větším než 5 μm jsou deponovány na zemský povrch a povrch rostlin gravitačním spádem a setrvačností. Částice s průměrem mezi 0,2 a 2,0 μm, nepodléhají suché depozici snadno a jsou atmosférickým prouděním unášeny na dlouhé vzdálenosti a na zemský povrch se pak dostávají nejčastěji prostřednictvím srážek (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009).

3 Hodnocení technologických procesů z hlediska produkce částic prachu

Kvantitativní stanovení z jednotlivých zdrojů znečištění a emisních inventura na místní, regionální a národní úrovni je důležité pro rozvoj odpovídající řídicí a kontrolní strategií ve vztahu ke kvalitě ovzduší. V závislostech na aktuálním podílu zdrojů, které přispívají k celkové koncentraci prашného aerosolu, lze konstatovat, že při spalování pevných paliv bez odlučovačů převažují v emisích částice frakce PM₁₀, pokud jsou spalovány kapalná paliva, zastoupení této frakce je menší. S účinnosti odlučovače se zastoupení částic PM₁₀ klesá. Stejně tak ve zvířeném prachu v okolí silnic a průmyslových areálů lze nalézt vyšší obsahy částic frakce PM₁₀, naproti tomu v emisích z výfukových plynů motorových vozidel dominují částice frakce PM_{2,5} (Pretel, 2001).

3.1 Hodnocení stavů emisí částic prachu v Evropě

Emise primárních částic PM₁₀ během let 1990 až 2008 v Evropě klesly o 21 %. Hlavním důvodem snížení emisí částic PM₁₀ v tomto období bylo zavedení nebo zlepšení opatření k omezení znečištění v oblasti energetiky, silniční dopravy a průmyslu spolu s dalším vývojem v průmyslových odvětvích, jako je přechod na jiné palivo s minimálním obsahem síry, které také přispívají ke snížení tvorby sekundárních částic v atmosféře. Pokles emisí primárních PM₁₀ se předpokládá i u silniční dopravy, jelikož automobilové technologie jsou stále zdokonalovány. Ke snížení primárních zdrojů PM a sekundárních emisí částic v letech 1990 a 2007 přispělo: zlepšení výkonu zařízení na snižování emisí částic v průmyslových spalovacích zařízeních; posun od používání uhlí v energetice, průmysl a domácnostech k používání zemního plynu; zavedení částicových filtrů u nových vozidel atd. (www.eea.europa.eu).

Podle hodnocení stavu emisí v roce 2008 provedené v Evropě plynou následující závěry. Nejvýznamnějším klíčovým zdrojem pro PM₁₀ a PM_{2,5} je stacionární spalování v domácnostech, které představuje přibližně 29 % produkce emisí PM₁₀ ve východní Evropě, zatímco pro západní Evropu je produkce emisí z těchto zdrojů 19 %. Pro částice frakce PM_{2,5} emise ze stacionárních spalovacích zdrojů tvořily téměř 34 % ve východní Evropě a 27 % v západní Evropě. Druhou a třetí nejvýznamnější kategorií zdrojů emisí

pro východní Evropu je veřejná výroba elektřiny a tepla 13 % PM₁₀ a 12 % PM_{2.5} a stacionární spalovací procesy ve zpracovatelském průmyslu (železa a oceli a stavebnictví), 5 % až PM₁₀ a 6 % na PM_{2.5}. Pro západní Evropu není podíl emisí z veřejné výroby elektřiny větší než 3 % pro PM₁₀ i PM_{2.5}, zatímco stacionární spalovací procesy ve zpracovatelském průmyslu nejsou vůbec mezi klíčovými kategoriemi (Yttri, 2010).

Různé podskupiny v kategorii silniční dopravy (osobní vozy; lehké užitkové vozidla; těžké nákladní vozidla a opotřebení z automobilových pneumatik a brzd), významně přispívají emisím PM₁₀ a PM_{2.5}. Pro východní Evropu tato kategorie činí asi 7 % emisí jak pro frakci PM₁₀, tak i pro PM_{2.5}, kdežto v západní Evropě představují přibližně 13 % emisí PM₁₀ a 15 % PM_{2.5}. Srovnání klíčových zdrojů PM₁₀ v západní a východní Evropě prezentuje *obrázek č. 1* (Yttri, 2010).

3.2 Hodnocení stavů emisí částic prachu v České republice

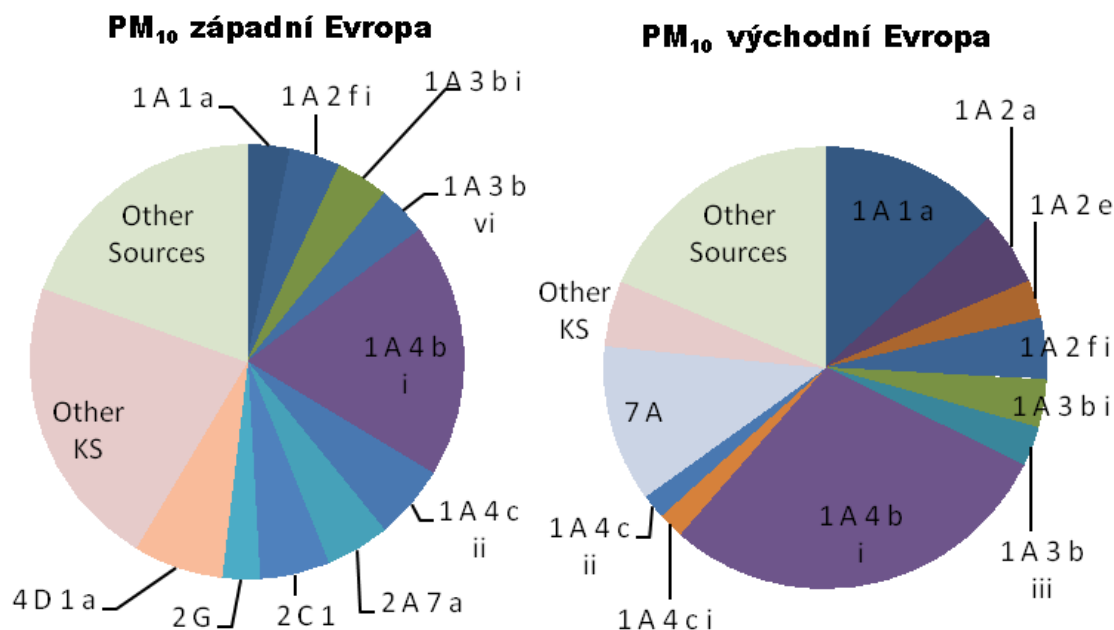
Emise celkových suspendovaných částic (TSP) v České republice v roce 2008, byly emitovány spalovacími procesy ve stacionárních zdrojích v domácnostech představující 25,2 % z celkových emisí, automobilové dopravy 20,7 % z celkových emisí, a opotřebení automobilových pneumatik a brzd představující 11 % z celkových emisí. Největší podíl na celkových emisích PM₁₀ a PM_{2.5} opět představovalo spalování ve stacionárních zdrojích v domácnostech 36,91 % z celkových emisí (31,1 % celkových emisí PM_{2.5}) a těžká nákladní vozidla 14,6 % z celkových emisí (24,4 % celkových emisí PM_{2.5}). Na celkových emisích PM_{2.5} se podílela z 9 % veřejná výroba elektřiny a tepla (www.ceip.at).

3.3 Srovnání prachových částic z biomasy a fosilních paliv

Stále diskutovaným tématem je i spalování biomasy, které je šetrnější k životnímu prostředí a do ovzduší není emitováno tolik znečišťujících látek jako při spalování fosilních paliv, avšak spalováním v nevhodných topeništích nebo nepřiměřeným způsobem mohou být emise škodlivin mnohem vyšší, než uvádí experimenty, či výrobce. Množství emisí tuhých znečišťujících látek se pohybuje v širokých mezích a je srovnatelné s fosilními palivy. Emise tuhých znečišťujících látek jsou dány strukturou biomasy, množstvím a složením popelovin. Jelikož je popelovina biomasy tvořena z větší části

frakcí PM_{2.5-10}, je dobré u větších zařízení použít odlučovače nebo filtry. (Ochodek et. al., 2007)

Úroveň podílu částic frakce PM₁₀ a PM_{2.5} je ovlivněná i použitým spalovacím zařízením. Nejvyšší podíly suspendovaných částic byly stanoveny u kotle prohořivacího, kde se podíl PM₁₀ u hnědého uhlí pohyboval okolo 88 % a u dřeva přes 98 %. U frakce PM_{2.5} se jednalo o 80 % u uhlí a téměř 96 % u dřeva. Nižší podíl byl stanoven u dohořivacího kotle, zplyňovacího kotle a nejnižších podílů bylo dosaženo u automatického kotle (jen pro hnědé uhlí, kde podíl PM₁₀ činil 73 % a podíl PM_{2.5} 53 %. Nižší produkce frakcí PM₁₀ a PM_{2.5} byla zjištěna i při spalování dřeva. Překvapivě nejnižší podíly byly stanoveny při spalování dřeva v krbových kamnech, kde podíl PM₁₀ činil 91 % a podíl PM_{2.5} 79 % (Horák et al., 2009).



1 A 1 a veřejné výroba elektřiny a tepla; *1 A 2 a* stacionární spalovací ve zpracovatelském průmyslu (železa a oceli); *1 A 2 e* stacionární spalovací ve zpracovatelském průmyslu (zpracování potravin, nápojů a tabákových výrobků); *1 2 fi* stacionární spalovací ve zpracovatelském průmyslu průmyslu (ostatní); *1 2 fii* mobilní spalování ve zpracovatelském průmyslu průmyslu a stavebnictví; *1 A 3 b i* silniční dopravu - osobní vozy; *1 A 3 B ii* silniční dopravě - lehká užitková vozidla; *1 A 3 B ii* silniční doprava - Těžká nákladní vozidla; *1 A 3 b vi* silniční dopravy - automobilové pneumatiky a opotřebení brzd; *1 A 4 b i* domácí - stacionární zařízení; *1 A 4 c i* zemědělství, lesnictví (stacionární); *1 A 4 c ii* zemědělství / lesnictví terénní (Vozidla a jiné stroje); *1 B 2 i* průzkum, výroba, doprava; *2 A 7* dobývání a těžba nerostů jiných než uhlí; *2 C 1* výroba železa a oceli; *2 G* ostatní výroba, spotřeba, skladování, přeprava nebo manipulaci sypkých výrobky; *4 D 1 a* syntetická dusíkatá hnojiva; *7 A* ostatní, Other KS ostatní klíčové druhy, Other sources ostatní neklíčové druhy

obrázek č. 1 Srovnání klíčových zdrojů PM₁₀ v západní a východní Evropě

zdroj: Yttri, 2010

3.4 Procentuální zastoupení PM₁₀ v emisích prachu

Následující *tabulka č. 1* uvádí procentuelní zastoupení frakce PM₁₀ v emisích prachu z různých zdrojů. Tato data znamenají typické hodnoty.

tabulka č. 1 Procentuální zastoupení emisí PM₁₀ z různých zdrojů spalování

		Procento PM ₁₀ z celkového prachu
Elektrárny	Celkem (průměr)	92
	Spalující hnědé uhlí	94
	Spalující černé uhlí	88
Velké spalovací zdroje	Spalující hnědé uhlí	70
	Spalující černé uhlí	61
	Spalující TTO	100
	Spalující zemní plyn	100
	REZZO I – spalování (průměr)	79
Technologie (průměr)	REZZO I – technologie (průměr)	74
	Aglomerace	75
	Koksovny	74
	Třídění uhlí	75
	Výroba železa	60
	Výroba oceli	91
	Výroba cementu	85
Technologie bez odlučovače	Mechanické generování – manipulace s materiálem (mletí atd.)	51
	Mechanické generování – manipulace s tepel. zprac. materiálem	85
	Manipulace s obilím	15
	Zpracování obilí	61
	Tepelné zpracování kovů	92
Technologie s odlučovačem	Textilní filtr	98
	Keramický filtr	99
	Pískový filtr	90
	Elektrofiltr	75
	Cyklon	30
Středně velké spalovací zdroje	REZZO II, uhlí	40
	REZZO II, kapalná a plynná paliva	100
Domácí topeniště	Uhlí	75
	Kapalná a plynná paliva	100
Doprava	Kapalná a plynná paliva	100

zdroj: Metodické pokyny a návody. In *Věštník ministerstva životního prostředí*, 2003

4 Geochemické složení prachových částic

Při posuzování chování částic PM patří mezi velice důležité aspekty velikost a hmotnost těchto částic, stejně jako i jejich chemické složení, koncentrace jednotlivých složek, pH, rozpustnost a reaktivita. Chemické složení frakcí PM_{2.5} a PM₁₀ závisí na mechanismu jejich vzniku. Mezi hmotnostní koncentrací a chemickým složením PM₁₀ nebo PM_{2.5} neexistuje žádný zřejmý vztah, s výjimkou dusičnanů. Kdy bylo zjištěno, pokud PM₁₀ > 50 µg·m⁻³, pak je NO₃⁻ hlavním složkou PM₁₀ a PM_{2.5} spolu s organickými látkami. Dle četných studií provedených v mnoha oblastech světa vyplývá, že částice PM obsahují převážně tyto prvky: těžké kovy, elementární uhlík, organický uhlík, sulfáty a dusičnany, dále polycyklické aromatické uhlovodíky, vodíkové ionty a prvky pocházející z přírodního prachu jako je hořčík, křemičitany, uhličitany, vápník, železo aj. (Putaud et al, 2004; Putaud et al, 2010; Herrera et al., 2009).

Sírany, amoniak, elementární uhlík, vodíkové ionty, sekundární organické sloučeniny a prvky, jako je zinek a olovo se nalézají především v částicích jemné frakce (PM_{2.5}). Zatímco mechanicky generované prvky ze zemské kůry (vápník, hliník, křemík, hořčík a železo) převládají v hrubé frakci (PM₁₀). V oblastech do 50 km od mořského pobřeží byly v částicích PM zjištěny vysoké koncentrace chloridových aniontů (Cl⁻) a sodíkových kationtů (Na⁺). Draslík a dusičnany lze nalézt v obou frakcích, avšak do každé se dostávají jiným způsobem. Draslík ve frakcích částic PM₁₀ pochází z půdy, zatímco v částicích frakce PM_{2.5} je emitovaný z emisí ze spalování dřeva. Dusičnany v částicích frakce PM_{2.5} pochází především z reakcí kyseliny dusičné s plynnou fází dusičnanu amonného, kdežto v částicích frakce PM₁₀ z reakcí v kyseliny dusičné s již existujícími částicemi PM₁₀. Dusičnany v jemných frakcích dominují v poměru 70:30. Tento poměr je však variabilní například 45:55 v přirozeném prostředí v severozápadní Evropě a 80:20 v zastavěných oblastech ve střední Evropě. Rovněž toxické kovy jako rtuť, arzen, kadmium a vanad jsou více vázané v PM_{2.5}, než v PM₁₀ (Putaud et al, 2004; Putaud et al, 2010; Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2001).

4.1 Uhlík v prachových částicích

Uhlík je prvek, který představuje významnou složku vázanou na suspendované částice, ve formě elementární, organické nebo jako uhličitánové minerály. Organický uhlík je dominantní částí, elementární uhlík je funkčně definován jako materiál, který není těkavý a podíl uhličitánových minerálů je zanedbatelný. Elementární uhlík (EC, *elementary carbon*) je emitován vždy přímo, zejména při spalovacích procesech, částičky organického uhlíku (OC, *organic carbon*) mohou být emitovány přímo nebo mohou vzniknout kondenzací málo těkavých organických plynů. Organický podíl představuje velmi různorodou skupinu látek, jež jsou velice málo prozkoumané. Uhlík obsažený v aerosolech v elementární, či organické formě tvoří cca 20 - 70 % celkové hmoty aerosolů. Dle Seinfeld a Pandis tvoří uhlikaté částice 10 - 50 % celkové hmoty frakce PM₁₀. Organický materiál ve frakci PM_{2,5} má svůj původ ze spalovacích procesů nebo v oxidaci těkavých organických látek (VOC, *volatile organic compounds*), organický materiál obsažený ve frakci PM_{2,5-10} pochází hlavně ze zbytků biologických materiálů. Všechny formy uhlíku rozptylují sluneční záření zpět do vesmíru, což snižuje oteplování způsobené skleníkovými plyny. Celkový uhlík (TC total carbon) obsažený v aerosolu je definován jako součet všech uhlíku v částicích PM (OC + EC) a lze ho relativně snadno určit tepelně chemickou oxidací (Keder, et al, 2009; Sahan et al., 2008; Vodička et al., 2009).

4.1.1 Elementární uhlík

Elementární uhlík vzniká jako vedlejší produkt spalování fosilních paliv a biomasy, je tvořen malými (20 - 30 nm velkými) kulovitými částicemi, které se shlukují až do velikosti několika mikrometrů. Tato forma uhlíku má teplotně stabilní teplotu a je netěkavá. Příspěvek EC v PM₁₀ byl v blízkosti silnic odhadnut až do výše dvaceti sedmi hmotnostních procent (Fuller, 2009).

Ve třinácti zemích Evropy, byla provedena studie zabývající se obsahem EC a OC v PM₁₀. Z této studie vyplývá, že nejnižší koncentrace EC byly naměřeny v severní části Evropy (v lokalitách ve Skandinávii a na Britských ostrovech v rozsahu hodnot 0,17 do 0,51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) a nejvyšší koncentrace byly naměřeny ve střední, východní a jižní části Evropy. Imisní nárůst EC byl mnohonásobně vyšší v zimních měsících oproti létu. Zvýšené hladiny EC v zimním období může být vysvětleno zvýšenou emisí z domácích

topenišť (uhlí, biomasa) a dopravou (studené starty), ale také teplotní inverzi, způsobující zhoršený rozptyl vypouštěných znečišťujících látek. Koncentrace EC v čistých oblastech Evropy činí obvykle $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ve znečištěných oblastech přesahují $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Podíl elementárního uhlíku v PM_{2.5} v Evropských městských oblastech činí 5.4 - 9.0 % (Sahan et al., 2008; Yttri et al., 2007; Kuokka, 2007).

4.1.2 Organický uhlík

Organický uhlík představuje částice organické hmoty, tvořený souborem stovek, možná tisíce různých sloučenin, které obvykle obsahují více než dvacet atomů uhlíku. Zdroje organického uhlíku jsou vypouštěné do ovzduší buď přímo, například jako produkty spalování fosilních paliv, ze spalování biomasy, rozkladu rostlin a mikrobů, nebo z chemických reakcí z organických plynů, které tvoří částice vzniklé nukleací a kondenzací (např. polycyklické aromatické uhlovodíky), jakož i organické složky půdy nebo úlomky vzniklé opotřebením pneumatik (Fuller, 2009; Particulate matter (PM_{2.5}) Speciation Guyance Document, 1998).

Ve třinácti zemích Evropy, byla provedena studie zabývající se obsahem EC a OC v PM₁₀. Z této studie vyplývá, že koncentrace OC těsně korelovala s koncentrací EC, tedy nejnížší hodnoty byly naměřené ve Skandinávii a Britských ostrovech, největší pak především v jižní Evropě. Imisní nárůst byl totožný s EC. U dvanácti ze čtrnácti lokalit, byl zjištěn korelační faktor mezi EC a OC vyšší než 0,72, což naznačuje, že tyto uhlíkaté frakce mají společné zdroje, nebo jsou ovlivněny stejnými atmosférickými procesy. Typická průměrná koncentrace OC v atmosféře je v rozmezí $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v čistých oblastech až $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ve znečištěných oblastech, zatímco maximální koncentrace by se mohla dosáhnout $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ během spalování biomasy (Sahan et al., 2008; Yttri et al., 2007).

4.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky v prachových částicích

Polycyklické aromatické uhlovodíky se označují jako PAU nebo častěji jako PAH (z anglického názvu *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou tvořeny dvěma nebo více kondenzovanými benzenovými jádry v lineárním, angulárním nebo klastrovém uspořádání. Benzenová jádra mohou být různě substituována, což vede k nesmírné rozmanitosti těchto látek. Uspořádání kondenzovaných benzenových jader má vliv na stabilitu, kdy směrem od lineárního k angulárnímu uspořádání stabilita roste (Fiala, 2003).

Polycyklické aromatické uhlovodíky v ovzduší jsou skupinou více než sto různých chemických látek, které vznikají při nedokonalém spalování uhlí, ropy, zemního plynu, odpadů, nebo jiných organických látek. Spalovací procesy jsou zdrojem fluorantenu a pyrenu, při spalování uhlí vznikají sirné heterocyklické polyaromatické sloučeniny (benzonaftothiofeny, dibenzothiofeny aj.). Do životního prostředí se dostávají také z přírodních zdrojů, jako jsou lesní požáry, spalování biomasy, sopečné plyny. Některé částice PAH se mohou snadno odpařit do ovzduší z půdy či povrchových vod. Emise PAH jsou ve velké míře rovněž emitovány z výfukových plynů motorových vozidel (typickým zdrojem je koronen a benzo[ghi]perlen) (Villanyi, 2010; Fiala, 2003).

Polycyklické aromatické uhlovodíky adsorbované na povrchu tuhých částic, představují větší riziko pro zdraví, než PAH v plynné fázi. Existují dva základní mechanismy, kterými se vážou na povrch tuhých částic a to kondenzací (vzniká při ochlazování emisí.) a adsorpčním mechanismem. Distribuce PAH v atmosféře mezi plynnou a tuhou fází závisí na mnoha faktorech, avšak tenze par (jež je funkcí teploty), množství tuhých částic a jejich povrch (vhodný pro sorpci) a afinita jednotlivých PAH k matici jsou nejdůležitější. „*Předpokládá se, že až 75 % PAH je sorbováno na nejjemnější frakce tuhých částic, tzn. respirabilní submikronové velikosti (PM₁). Těkavější PAH (s výjimkou fluorantenu) jsou vázány na částice hrubší (PM_{2,5} nebo PM₁₀) jako produkt kondenzace.*“ (Fiala, 2003). Velikost částic, meteorologické podmínky a atmosférická fyzika ovlivňují dobu setrvání a transport PAH adsorbovaných na povrchu tuhých částic v atmosféře. Polycyklické aromatické uhlovodíky se v atmosféře snadno rozkládají reakcemi s ozonem nebo jinými oxidanty. Doba degradace je různá, od několika dnů do přibližně šesti týdnů pro PAH adsorbované jako PM₁ (při absenci srážek) nebo od několika hodin až po několik dnů pro PAH adsorbované jako PM_{2,5} nebo PM₁₀. Podle reakčních podmínek (intenzita světla, koncentrace ozonu, oxidů dusíku nebo síry aj.) nebo podle fyzikálně chemických charakteristik částic, však doba setrvání PAH v atmosféře kolísat (Fiala, 2003).

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou monitorovány, především proto, že mnoho z nich je karcinogenních nebo mutagenních, či je tato vlastnost u nich potenciální. Mají tedy nepříznivý dopad na lidské zdraví. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou transportovány do všech tkání lidského těla s obsahem tuku. Prioritní PAH klasifikované IARC (*International Agency for Research on Cancer* = *Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny*), které nám škodí acenaften, acenaftylen, antracen, benz[a]antracen,

benzo[a]pyren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[ghi]perylene, dibenz[a]antracen, fluoranten, fluoren, chrysen, indeno[1,2,3-c,d]pyren, fenantren, pyren (Villanyi, 2010; Kumar, 2008).

4.3 Těžké kovy v prachových částicích

Těžkými kovy rozumíme kovy s měrnou hmotností vyšší než $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, patří mezi ně např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo a rtuť. Některé z nich jsou pro živé organismy nezbytné (železo, měď, zinek), ovšem při vyšších koncentracích působí toxicky, jiné jsou jedovaté při všech koncentracích (olovo, rtuť, kadmium). Za největší zdroje emisí těžkých kovů jsou pokládány spalovací procesy, především pro výrobu elektrické energie a tepla, spalováním fosilních paliv a primární a sekundární výroba železa a oceli. (Ulbrichová, 2008)

Pro nás jsou problematické především toxické těžké kovy, které se váží na částice PM a mají karcinogenní, mutagenní a embryotoxické účinky. Konkrétně arsen (As), kadmium (Cd), nikl (Ni), olovo (Pb) a šestimocný chrom (Cr^{VI}). Kde As, Cr^{VI}, Ni jsou prokázané lidské karcinogeny, Cd je pravděpodobně karcinogenní pro člověka a Pb je pro člověka potenciálně karcinogenní. Karcinogenní a mutagenní účinky kovů mohou být výrazně posíleny přítomností jiných látek, např. PAH (které jsou společně s těžkými kovy vázány na částice PM). Příkladem může být synergetický efekt PAH a oxidů arsenitého, který má za následek riziko tvorby v dýchacím ústrojí. Naproti tomu selen působí proti karcinogennímu účinku PAH, kdy v případě benzo[a]pyrenu snižuje jeho mutagenní účinky (Kurfürst, 2008).

Železo

Velikostní frakce PM₁₀ obsahuje značné množství železa pocházejícího nejen z minerálu a půdního prostředí, ale také z automobilové dopravy (koroze a opotřebení brzd). Železo je v částicích PM₁₀ vázáno ve formě oxidů, konkrétně oxidu železnatého (FeO), oxidu železitého (Fe₂O₃) (Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2001).

Ostatní kovy

Koncentrace jiných kovů (baryum, měď, molybden, mangan, nikl, olovo, antimon, stroncium, vanad, zinek a jiné) jsou velmi nízké, a proto jejich hmotnostní koncentrace v celkovém chemickém složení PM₁₀ je malá pouze v $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (Fuller, 2009).

Následující **tabulka č. 2** udává koncentrační rozpětí kovů pro částice původu městského, zemědělského a volné přírody podle americké US EPA.

tabulka č. 2 Koncentrační rozpětí kovů pro částice původu městského, zemědělského a volné přírody

Prvek	Koncentrační rozpětí (ng/m ³)		
	Volná příroda	Zemědělská oblast	Městská oblast (USA)
As	0,007-1,9	1-28	2-2320
Cd	0,003-1,1	0,4-1000	0,2-7000
Ni	0-60	0,6-78	1-328
Pb	0-64	2-1700	30-96270
Zn	0-460	11-403	15-8328
Co	0,001-0,9	0,08-10,1	0,2-83
Cr	0,005-11,2	1,1-44	2,2-124
Cu	0,029-12	3-280	3-5140
Fe	0,62-4160	55-14530	130-13800
Hg	0,005-1,3	0,05-160	0,58-458
Mn	0,01-16,7	3,7-99	4-488
Se	0,0056-0,19	0,01-3	0,2-30
Sb	0,0008-1,19	0,6-7	0,5-171

zdroj: Air Quality Criteria for Particulate Matter ,2001

Z tabulky vyplývá, že těžké kovy v suspendovaných částicích mají svůj původ především z městského prostředí (olovo, kadmium, zinek a železo). Ze zemědělské činnosti, je dominantně zastoupeno železo a množství těžkých kovů z volné krajiny je zanedbatelné.

4.4 Chemické sloučeniny v prachových částicích

Síraný

Síran amonný, hydrogensíranu amonného a kyselina sírová jsou nejčastější formy sulfátu v atmosférických částicích (výhradně ve frakci PM_{2,5}) a jsou rozpustné ve vodě. Většina sulfátů vzniká oxidací plynného SO₂, jež je ve velkém množství emitován z uhelných elektráren (Foster-Evans, 2003; Particulate matter (PM_{2,5}) Speciation Guyance Document, 1998).

Dusičnaný

Na částice PM jsou vázány dusičnany hlavně ve formě dusičnanu amonného a dusičnanu sodného. První z nich vzniká oxidací oxidu dusičitého s kyselinou dusičnou, která je neutralizována amoniakem. Dusičnan sodný vzniká reakcí chloridu sodného (NaCl) s kyselinou dusičnou, především v blízkosti mořského pobřeží. Hlavním zdrojem emisí dusičnanů je antropogenní činnost zejména spalování různých paliv (např. fosilních

ze vznětových motorů) přibližně 10 % dusičnanů je přírodního původu (vulkanická činnost, blesky) (Fuller, 2009; Particulate matter (PM_{2.5}) Speciation Guyance Document, 1998).

Amoniak

Amoniak (NH₃) je alkalický atmosférický plyn. Více než 90 % je emitováno ze zemědělství (živočišného odpadu a hnojiv), dalšími zdroji jsou skládky odpadu, čistírný odpadních vod, průmyslové procesy pro výrobu amoniaku a spalovací procesy. Chemickou reakcí amoniaku s kyselinou dusičnou nebo sírovou v ovzduší, vznikají sekundární prekursor amoniaku, které se vážou na suspendované částice. Síran amonný ([NH₄]₂SO₄), hydrogensíran amonný (NH₄HSO₄) a dusičnan amonný (NH₄NO₃) jsou nejběžnější sloučeniny vázané na suspendované částice. Dusičnan amonný je hlavní vedlejší složka suspendovaných částic v městských oblastech a je značně nestabilní. S rostoucí relativní vlhkostí, dusičnan amonný absorbuje vodu, což vede k zvyšování částic a zvýšení rozptylu světla (Foster-Evans, 2003; Particulate matter (PM_{2.5}) Speciation Guyance Document, 1998).

Voda

Voda v prachových částicích je spojena především s vazbou na hygroskopické druhy, jako jsou dusičnany, sírany, anorganické ionty a některé organické látky. (Particulate matter (PM_{2.5}) Speciation Guyance Document, 1998).

Vápník

Kalcit (CaCO₃) a sádrovec (CaSO₄·2H₂O), jsou hlavními zdroji vápníku v prachových částicích, na rozdíl od výše jmenovaných sloučenin, které se vážou na částice PM vápník nepředstavuje nebezpečí pro lidské zdraví ani ekosystémy. (Fuller, 2009).

Chloridy

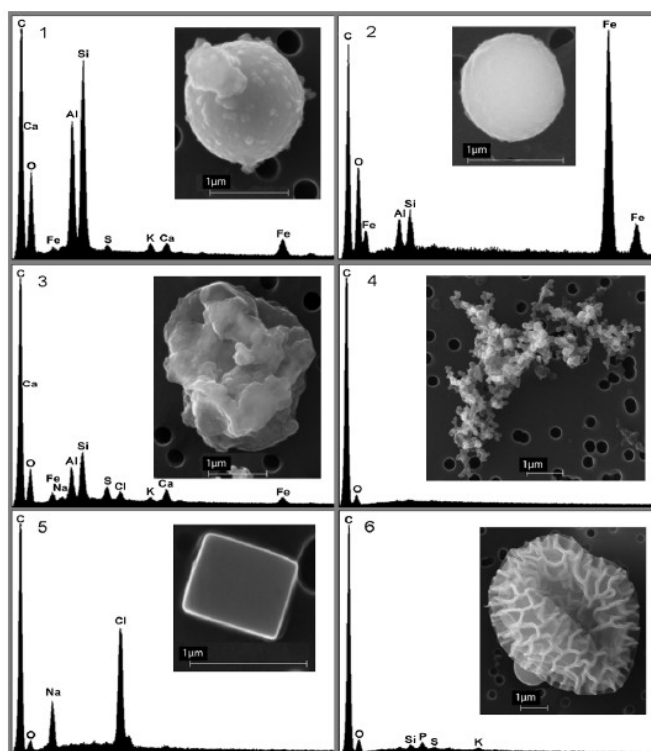
Chloridy se vyskytují převážně ve frakci PM_{2.5-10}. Primárním zdrojem chloridu v prachových částicích je mořská sůl (jako NaCl), avšak zdroje chloridů ve vnitrozemských oblastech pochází ze spalování biomasy a fosilních paliv, chemické výroby a půdního prachu. Plynný chlorid (HCl) je také emitován prostřednictvím spalování odpadů. Reakci chloridu sodného (NaCl) s kyselinou dusičnou (HNO₃) může vzniknout

kyselina chlorovodíková (HCl), jež může mít negativní vliv na ozonovou vrstvu. (Fuller, 2009; Foster-Evans, 2003)

4.5 Chemické složení a tvar prachových částic

Chemické složení má také vliv na tvar částic. Pokud částice polétavého prachu tvoří oxidy kovů, je jejich tvar kulatý (např. magnetit). Kubický tvar částic je typický pro chlorid sodný, mnohem častější jsou však nepravidelné polymorfní tvary, viz **obrázek č. 2** pořízený elektronovým mikroskopem. (Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009).

Částice kulovitěho charakteru jsou obecně produkovány spalovacími procesy. Částice ostrohranné, pocházející buď z mechanického odloučení z některých silně namáhaných automobilových součástek, nebo je jejich zdrojem okolní geologický materiál, který se resuspenzí dostává do ovzduší (Adamec et al., 2010).



1 kulový tvar popílku tvořený aluminosilikáty (jež je emitován z uhlíkových elektrárn), 2 kulový tvar oxidu železa (jež je emitován z výroby oceli); 3 částice aluminosilikátu (pocházejícího ze zemské kůry), 4 shluk uhlíkových sazí, skládající se z mnoha dílčích mikrometrových částic uhlíku (pocházejících z dieselového motoru), 5 krystal chloridu sodného (potenciálně mořského původu), 6 částečně zhroutilá částice pylu.

obrázek č. 2 Tvary částic vázaných v prachových částicích

zdroj: Integrated Science Assessment for Particulate Matter, 2009

5 Metody měření prachových částic

Tato kapitola je jednou z nejdůležitějších kapitol mé práce. Nejdříve se zaměřím na záchyt prachových částic a odběr vzorku z ovzduší, dále se budu věnovat jednotlivým metodám měření PM₁₀ a to v emisích a ve volném ovzduší.

5.1 Záchyt prachových částic a odběr vzorku ovzduší

Záchyt prachových částic z ovzduší nebo ze zdroje emisí sebou přináší i záchyt jemných kapiček látek, jež jsou ve vzduchu přítomné v kapalně formě. Soubor tuhých a kapalných částic rozptýlených v atmosféře (plynném prostředí) nazýváme jako aerosol. Odběr vzorků je nejproblematictější bodem celého postupu stanovení složek látek kontaminujících ovzduší. Z hlediska nečistot považujeme vzduch za zředěný aerosol, obsahující tuhé prachové částice, kapalnou fázi a plynou fázi. Správnou volbou metody odběru vzorku z ovzduší je třeba předejít změně zastoupení jednotlivých fází, které by mohlo během odběru vzniknout. Prachové částice jsou zachycovány ze vzduchu prosávaného čerpadlem přes filtr z vhodného materiálu (skleněná vlákna, modifikovaná celulóza, porézní polymerní membrány s dobře definovanou velikostí pórů). Filtr musí mít takovou konzistenci, aby při vyjímání filtru z držáku nedošlo k uvolnění zachycených částic. Hrubý podíl prachových částic lze oddělit pomocí cyklony umístěné před filtr. Rotačním pohybem se větší částice usazují na stěny cyklony. Lze však použít i složitější zařízení jakým jsou tzv. impaktory, které nejen zachycují prachové částice, ale také je třídí do různých frakcí na základě velikosti (Kaličinská, 2006).

Vzorkování emisí má výhodu v tom, že koncentrace sledované škodliviny, v mém případě částice frakce PM₁₀, je poměrně vysoká a mění se jen sporadicky. Odběr emisí se nejčastěji provádí na výstupu z komína, z výfukového potrubí nebo ve vnitřním prostředí. Odebraný vzorek musí být reprezentativní v celém průřezu a je nutné zabránit ztrátám analyzované složky v důsledku kondenzace, adsorpce na stěnách potrubí nebo chemických reakcí při vedení z místa odběru do místa analýzy (Kaličinská, 2006).

Vzorkování imisí je prováděno ve volné krajině a je důležité měnit vzorkovací body a provádět vzorkování přes určitou časovou periodu. Naměřené hodnoty mohou podléhat místu odběru, denní a roční době, rychlosti a směru větru, teplotě vzduchu, slunečnímu

svitu, relativní vlhkosti, srážkám (v podobě deště, sněhu, mlhy) a celkové povětrnostní situaci (Kaličinská, 2006).

5.2 Omezení emisí tuhých znečišťujících látek

Spalováním fosilních paliv přechází anorganické nečistoty obsažené v palivu do popela, ale částečně se dostávají i do spalin a do atmosféry. To byl hlavní důvod, aby se na kotlích instalovali účinné odlučovací zařízení. K odstraňování tuhých částic se používají elektrické, cyklonové, mokré odlučovače a tkaninové filtry. Cyklonový odlučovač se používá jako předstupeň pro jiné odlučovací zařízení, jelikož jeho účinnost odlučování není příliš vysoká. Největší účinnost odloučení mají elektrické odlučovače. Jak uvádí kompendium ochrany kvality ovzduší účinnost odloučení pro částice do 10 µm je až 99,95 %. Zachycení částic spočívá v tom, že v důsledku vysokého napětí mezi elektrodou nabíjecí a usazovací dochází k ionizaci plynu, tuhé částice se nabíjejí záporně a putují k opačně polarizované elektrodě. Tkaninový filtr slouží především jako dočišťovací zařízení k odstranění nejjemnějších částic. Princip jeho činnosti spočívá v zachytávání tuhých částic na pórech textilií (syntetického, či přírodního původu). Mokré odlučovače mají výhodu především v tom, že současně přispívají i k odstranění a absorpci těžkých kovů v plynné fázi. Nevýhodou tohoto zařízení je však vznikající odpadní voda, která potřebuje speciální úpravu (Kurfürst et al., 2008; Mačala a Smrž).

5.3 Metody měření PM₁₀ v emisích

Emise = množství (obsah) znečišťujících látek tuhého, kapalného nebo plynného skupenství, osazené v celém průtoku plynu (vzdušniny) vystupující ze zdroje znečišťování ovzduší do venkovní atmosféry. Jako vhodné místo pro odběr emisí prachových látek, se volí místo v komíně nebo ve svislém potrubí (kouřovodu) (Hlincová, 2008).

Samotnému měření předchází odběr částic a následné rozdělení podle aerodynamického průměru. Používají se k tomu již výše zmiňované impaktory a cyklony. Hlavní předností impaktoru je, že odebírá obě frakce (PM₁₀ i PM_{2.5}) současně, avšak je-li koncentrace částic příliš vysoká, mohou se trysky zanášet a výsledek měření je pak zkreslený. Třídění v impaktoru je založeno na prudké změně směru proudu částic a plynu. Částice o větší hmotnosti nestačí sledovat proud plynu a zachytí se na filtru a požadovaná frakce pokračuje spolu s plynem dále. Naproti tomu cyklony poskytují spolehlivé výsledky

i při vyšších koncentracích, avšak lze jimi stanovit pouze jednu frakci v jednom měření. Hrubé částice větší než požadovaná velikost jsou zachycené v cyklonu a přes filtr se dostane jen požadovaná frakce (Hlincová, 2008).

Odběr vzorků tuhých znečišťujících látek (TZL) musí být izokinetický, tzn. rychlost odběru vzorku musí být stejná, jako rychlost v potrubí (rychlosti se mohou lišit nanejvýš o 10%). V případě že odběr je pomalejší, vzniká aerodynamický odpor, kterým proniknou jen velké částice a při rychlejším odběru jsou naopak nasáty jen malé částice, tím je odběr znehodnocen. Odběr vzorku se provádí v několika bodech měřicího průřezu, podobně jako měření rychlosti (ČSN EN 13284-1, 2002).

5.3.1 Gravimetrická metoda

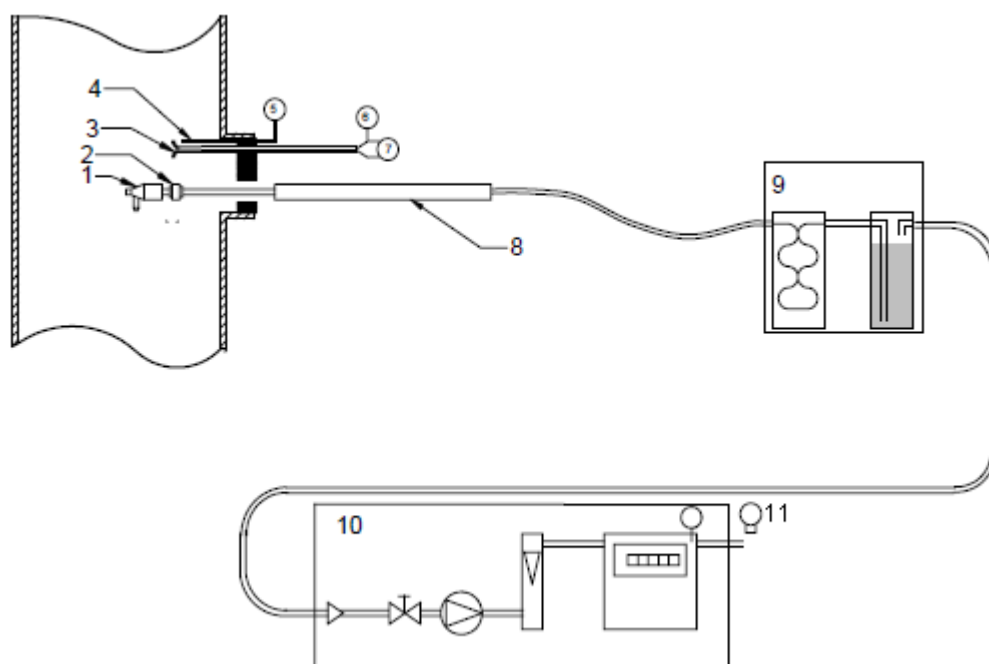
Gravimetrická metoda je základní metodou stanovení TZL, která je zároveň metodou rozhodčí. Jedná se o manuální metodu pro jednorázový odběr vzorku z proudících plynů s následujícím gravimetrickým vyhodnocením, spočívajícím ve vážení vzorku tuhých látek zachycených na filtru. Základní instrumenty jsou tvořeny odběrovou sondou v případě potřeby i vyhřívanou, zachycovačem, chladičem, průtokoměrem a zdrojem sání (ČSN 83 5611, 1984).

5.3.2 Manuální gravimetrická metoda podle normy ČSN EN 13284-1

Z hlavního proudu plynu se v měřeném časovém intervalu oddělí v reprezentativních vzorkovacích bodech proud vzorku, průtokem nastavený tak, aby byla splněna podmínka izokinetické rychlosti. Prach nesený proudem plynu se odloučí na předem zváženém plochém filtru, který se pak vysuší a zváží. Usazený prach na částech vzorkovací trati musí být také vyjmut a zvážen. Pro výpočet hmotnostní koncentrace musí být provedeno stanovení vodní páry (ČSN EN 13284-1, 2002).

Odběr lze realizovat dvěma způsoby: při interní filtraci je filtr umístěn přímo v potrubí (*obrázek č. 3*). Výhodou tohoto způsobu je, že TZL se usazují na velmi krátkém úseku, který lze snadno setřít a depozit přidat k filtru. Navíc odpadá problém s kondenzací vodní páry na filtru. Za filtrem následuje odloučení vodní páry, a to buď kondenzací při 4 °C, nebo průchodem molekul vodní páry přes semipermeabilní membránu. Sonda však vyžaduje větší přístupový otvor a při vysokých teplotách i opatrnost při manipulaci. Při externí filtraci musí být filtr vyhřívaný, aby vodní pára nekondenzovala. Se sondou se

lépe pracuje, většinou však nelze setřít částice ulpělé v trati mezi sondou a filtrem. (ČSN EN 13284-1).



1 hubice sondy, 2 sestava filtru, 3 Prandtlůva trubice, 4 teplotní čidlo, 5 měřidlo teploty, 6 měření statického tlaku, 7 měření diferenčního tlaku, 8 nosná trubka sondy (interní filtrace), 9 chladicí a sušicí zařízení, 10 sací jednotka, 11 tlakoměr

obrázek č. 3 Vzorkovací systém pro interní filtraci

zdroj: ČSN 13284-1

V závislosti na druhu použitého vzorkovacího zařízení mohou být váženými součástmi filtr s nosičem filtru, nebo bez něj. Vážené vzorky musí být vysušeny v sušárně po dobu nejméně jedné hodiny při teplotě nejméně 180 °C (ČSN EN 13284-1, 2002).

Používané filtry mohou být dvou druhů: vláknové nebo membránové. *Vláknové filtry* jsou vyrobeny ze skleněných nebo křemíkových vláken. Mají spoustu nesporných výhod: vyznačují se dobrou účinností zachytu, snesou velkou rychlost proudění a velkou zátěž, tlaková ztráta je nízká, odolávají vysokým teplotám (skleněné 600 °C, křemíkové 900 °C). Jejich značnou nevýhodou je obsah kovů, tj. analytů ve skleněných filtrech a to, že při rozkladu vzniká gel kyseliny křemičité, strhávající a maskující ionty kovů.

Membránové filtry se vyrábějí nejčastěji z teflonu, polykarbonátů nebo nitrátu celulózy. Díky svému složení nenarušují žádný typ analýzy. Značnou nevýhodou je, ale vlastnost rychlého zanesení a při něm průchod filtrem ustává, depozit dobře neulpívá na filtru

a odlupuje se, filtry se při větších rychlostech proudění mohou protrhnout a nesnášejí vysoké teploty (Kaličinská, 2006)

K měření podle této normy můžeme použít vícestupňový impaktor pro PM₁₀ a PM_{2,5}, například vícestupňový impaktor, mod. MSSI od firmy TCR Tecora (**obrázek č. 4**), který je navržen pro vysoký vzorkovací průtok asi (3 m³/h), čímž se zkrátí doba odběru (www.tcrtecora.com)



obrázek č. 4 Vícestupňový impaktor pro PM₁₀ a PM_{2,5}, mod. MSSI

zdroj:

http://www.tcrtecora.com/en/pdf/linea_emissioni/EL%201.106.01%20%5BMSSI%20Impactor%5D1-2e.pdf

5.3.3 Manuální gravimetrická metoda podle normy ČSN ISO 9096

Tato metoda je obdobou metody 5 od US EPA. Jedná se o mezinárodní normu, která stanovuje manuální gravimetrickou metodu pro měření hmotnostní koncentrace (hmotnost tuhých částic vztažená na jednotku objemu plynu proudícího v potrubí za definované teploty a tlaku) a hmotnostního toku (hmotnost tuhých částic obsažených v plynu proudícím v potrubí vztažená na jednotku času) látek tuhého skupenství v proudu plynu v uzavřených profilech, jako jsou komíny a větrací šachty. Jedná se v první řadě o metodu referenční pro stanovení částic tuhého skupenství emitovaných ze stacionárních zdrojů. Tuto metodu lze použít i pro kalibraci automatizovaných systému monitoringu tuhých částic. Není vhodná pro účely měření klimatizačního nebo ventilačního systému a plynů nesoucích kapičky (ČSN ISO 9096, 1998).

Sonda opatřená hubicí s ostrou hranou je umístěná do potrubí proti směru proudění plynu. Po dobu měřicího intervalu je proud vzorku odebírán izokineticky. Hmota tuhých částic vstupujících ve vzorkovaném plynu je zachycená pomocí filtru, poté vysušená a následně zvážena. Hmotnostní koncentrace částic se vypočítá z hmotnosti zachycených částic a příslušného objemu vzorkovaného plynu. Z proudu sledovaného plynu je oddělen reprezentativní plynný vzorek (vykazující průměrnou koncentrací tuhých částic shodnou s příslušnou koncentrací těchto částic v měřeném profilu v průběhu vzorkování). Plyn

je zpravidla vzorkován ve více než jednom bodě vzorkovacího zařízení. Hmotnostní koncentrace částic se určuje tak, že hubice vzorkovací sondy se přesune z jednoho měřicího bodu do druhého a v každém se izokinetickým způsobem vzorkuje sledovaný plyn. Během vzorkování je nezbytné zabránit kondenzaci par (vodní, kyseliny sírové apod.) ve vzorkovací trati. Vzorek plynu je veden vzorkovací trati, která se zpravidla skládá z:

- vzorkovací sondy s hubicí;
- odlučovače tuhých částic (vnitřního nebo vnějšího);
- systému pro měření průtoku plynu (vnitřního nebo vnějšího);
- sacího systému (čerpadla).

Pro izokinetické vzorkování je nutné zvolit vhodný vnitřní průměr hubice sondy v závislosti na výkonu čerpadla, rychlosti proudění plynu v potrubí, koncentraci tuhých částic a době vzorkování. Filtrační materiál pro zachyt tuhých částic je před i po vzorkování upraven a zvážen. Zvážená je také depozice tuhých částic na trati před filtrem, z těchto údajů je získána celková hmotnost zachycených tuhých částic. Hmotnostní koncentrace tuhých částic, se pak vypočítá jako podíl celkové hmotnosti zachycených tuhých částic a objemu vzorkovaného plynu přepočteného na normální podmínky. Hmotnostní tok tuhých částic se vypočítá vynásobením hmotnostní koncentrace tuhých částic příslušnou hodnotou průtoku plynu ve sledovaném potrubí (ČSN ISO 9096, 1998).

Metoda 5 determination of particulate matter emissions from stationary sources US EPA

Metoda je založená na izokinetickém vzorkování tuhých částic, zachycených na filtru ze skleněných vláken, který je poté vysušen a gravimetricky se zjistí hmotnostní koncentrace tuhých částic. Metoda 5 nás však odkazuje na metody 201A a 202 (Code of Federal Regulations, 1999).

Metoda 201A - Stanovení emisí PM_{10}

Je referenční metoda pro měření filtrovatelných částic PM_{10} emisí ze stacionárních zdrojů. Metoda není vhodná pro zdroje kouřových plynů s teplotami vyššími než 260°C , pokud nejsou použité speciální nerezové cyklóny, které umožňují použití této metody při teplotách do 1000°C , Metodu nelze použít pro měření emisí z komínů, které odvádějí vlhkost, jež by zabránila přesnému měření celkových PM_{10} . Metodou lze nově měřit

i filtrovatelné částice PM_{2.5}. Vzorkovací trať má dva cyklony, kde jeden cyklon odděluje částice s aerodynamickým průměrem větším než 10 mikrometrů a druhý částice s aerodynamickým průměrem 2,5 mikrometrů. Pro minimalizaci rozdílu izokinetických podmínek odběru vzorků, je nutné stanovit přesně vymezené hranice, odstranit vodu vázanou v tuhých částicích (Code of Federal Regulations, 1999).

Metoda 202 - kondenzovaných PM emisí ze stacionárních zdrojů

Tato metoda se zaměřuje na vybavení, přípravu a analýzy potřebné pro měření kondenzovaných PM částic ze stacionárních zdrojů, poté na ní navazuje metoda 201A (Code of Federal Regulations, 1999).

5.3.4 Radiometrická metoda

Automatická metoda určena především pro kontinuální měření tuhých emisí. Využití této metody je v rozsahu koncentrací od 0 mg do 1000 mg (za provozních stavových podmínek), zejména u velkých a závažných zdrojů znečišťování. Pro měření se využívá radiometrická měřicí souprava s dílčím odběrem vzorku z hlavního proudu plynu buď kývavou, nebo odběrovou sondou. Měřicí soustava se skládá z odběrové jednotky s radiometrickým proměřením tloušťky nánosu zachycených tuhých emisí na filtru, řídicí a vyhodnocovací jednotky, průtokoměrné jednotky s regulací dílčího odběru proudu plynu a zapisovače registrujícího naměřené hodnoty. Hmotnostní koncentrace se stanoví na základě naměřených hodnot na stupnici kontrolního miliampéru přístroje. Výsledné hodnoty se stanovují na základě statického souboru dat (určené pro jednorázové kontrolní měření) anebo stanovením hodinových průměrů (aritmetickým průměrem a využívá se při trvalém registračním měření) (ČSN 834611, 1982).

5.3.5 Fotometrická metoda

Automatická metoda pro kontinuální měření v průřezu potrubí (kouřovodu) nebo komína bez dílčího odběru vzorku z proudících plynů. Hmotnostní koncentrace tuhých látek je v proudících plynech při fotometrickém měření určovaná hodnotou absorbance světelného paprsku v rozsahu viditelného spektra. Měření se provádí automatickým registračním přístrojem. Využití této metody je v rozsahu koncentrací od 0 mg do 1000 mg (za provozních stavových podmínek), zejména u velkých zdrojů znečišťování. Měření touto metodou je také ovlivněno granulometrickým složením emitovaných tuhých látek,

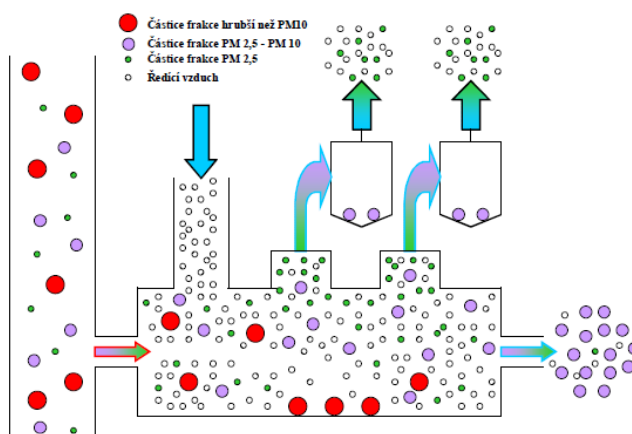
proto jej musíme znát. Aparatura je složena ze zdroje měřicího světelného paprsku (vysílače), reflektoru a přijímače pro měření zeslabení (útlumu) světelného paprsku po průchodu měřeným průřezem potrubí, či komínu, tyto jednotky jsou umístěny po obou stranách měřeného průřezu. Další součástí aparatury je řídicí a vyhodnocovací jednotka s výstupem do zapisovače, který registruje naměřené hodnoty (ČSN 834611, 1982)

5.3.6 Odběr vzorku pro tříděné odběry - odběrová aparatura VAPS

Pro většinu stacionárních zdrojů, kdy je prováděn tříděný odběr částic obsažených v odpadních plynech se používá emisní verze aparatury VAPS (Versatile air pollution sampler) by URG Co. USA, využívaná k měření emisí těchto znečišťujících látek americkou agenturou pro životní prostředí (US EPA). Princip fungování aparatury VAPS je založen na větrně - gravitačním třídění částic, který je odvozen od mechanismu separace, probíhajícího v atmosféře ve směru od výstupu částic ze zdroje k příjemci a na simulaci mechanismu průniku částic do dýchacích cest příjemce (Bureš, 2003).

Rychlostní Prandtllovou sondou je znečištěný odpadní plyn odebírán z potrubí (ve směru proudnic plynu) proudově skleněnou nebo titanovou vytápěnou odběrovou sondou s výměnnou odběrovou hubicí. Odebíraného plynu musí být takové množství, aby byla zabezpečena rychlost odsávání v ústí odběrové hubice v intervalu 95 až 115 % rychlosti proudění v okolí hubice (izokinetické odsávání). Odpadní plyn se pak vede vytápěným nástavcem do skleněného, temperovaného rozdělovače, do kterého je přes čistící filtr s identickými mechanickými vlastnostmi jako mají expoziční filtry, zaústěn přívod venkovního, upraveného (vysušeného a vyčištěného) vzduchu. V manifoldu je nařazen odebraný plyn z potrubí takovým množstvím ředicího vzduchu, aby teplota rosného bodu vodní páry obsažené v plynu byla spolehlivě nižší než je teplota třídění (cca 30 - 40 °C) a zároveň aby charakteristický objemový průtok směsi plynu a vzduchu při zachování izokinetických podmínek odsávání a normálních termodynamických podmínek byl cca 32 l/min \pm 10 %. V rozdělovači je proudění zpomaleno a dochází ke gravitačnímu třídění částic dle jejich hybnosti, při teplotě nad rosným bodem vodní páry obsažené v plynu, přičemž hrubé částice nad PM₁₀ sedimentují a jsou z dalšího zpracování vyloučeny (*obrázek č. 5*). Ve směru kolmém k působení gravitační síly je odebírán centrální proud v množství 2 l/min (za normálních termodynamických podmínek). Částice frakcí PM_{2.5} - PM₁₀, vzhledem ke své hybnosti prostupují rozdělovačem beze změny směru

proudění a jsou zachyceny na filtru hrubých částic. Proti směru působení gravitační síly je pak zbývajících 30 l/min (za normálních termodynamických podmínek) odsáváno a rozděleno na dva stejné proudy. Jemné částice menší než PM_{2,5} sledují dráhu obou dílčích proudů plynu (15 l/min za normálních termodynamických podmínek) a procházejí cyklonovými odlučovači, kde jsou odloučeny proniklé částice v intervalu PM_{2,5} až PM₁₀. (Bureš, 2003).



obrázek č. 5 Princip třídění částic

zdroj: <http://www.teso.cz/article.asp?nArticleID=212&nLanguageID=1>

5.4 Metody měření PM₁₀ v imisích

Imise: je obecný pojem označení látek, které vznikly z emisí látek emitovaných do ovzduší. Látka vypuštěná do ovzduší podléhá změnám a za některých podmínek se může změnit v látku ještě škodlivější, než byla látka původní (www.enviweb.cz).

5.4.1 Gravimetrie (GRV)

Gravimetrie je metoda využívaná v síti stanic s manuálním měřením a jedná se o metodu referenční. Princip metody spočívá v odběru vzorku filtrací venkovního ovzduší účinným čerpadlem přes vhodný filtrační materiál, jakým je membránový nitrocelulózový filtr se střední velikostí pórů 0,85 μm, teflonový o střední velikosti pórů 2 μm, či filtr ze skleněných vláken, jehož účinnost zachytu je větší než 99,5 %. Stanovení hmotnostní koncentrace gravimetrií, pak vychází z rozdílu hmotnosti čistého filtru před expozicí a po zachytu vzorku prachu na filtru. Tato metoda se používá k určení suspendovaných

prachových částic na manuálních stanicích, pro PM₁₀ na stanicích černého trojúhelníku (Kurfürst, 2008).

5.4.2 Oscilační mikrováhy TEOM

Základním prvkem oscilačních mikrovah TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) je oscilující dutý křemenný kuželový nástavec, na němž je připevněn výměnný filtr. Změnou frekvence oscilačního kuželovitého nosiče na výměnném filtru se měří hmotnostní množství vzorku zachyceného na tomto filtru. Vzorek vzduchu prostupuje filtrem, ve kterém se zachytávají částice prachu, a pokračuje dutým kuželovým elementem přes elektronické ovládání průtoku do vývěvy. Tato metoda se používá k určení PM₁₀ na stanicích automatického imisního monitoringu (AIM). Pro názornost uvádím aparaturu TEOM Series 1400 firmy THERMO ELECTRON CORPORATION (*obrázek č. 6*). Jednou z dílčích podmínek této metody je, aby odebírané částice byly zbaveny vlhkosti, měření se z tohoto důvodu provádí při teplotě 50 °C, nověji však při 30 °C. Při teplotě 50 °C může docházet k výraznému odparu těkavých složek (Kurfürst, 2008; Braniš a Hůnová, 2009).

Stanovení PM₁₀ ve vnějším ovzduší použití systému kontinuálního Rupprecht a Patashnick (R & P) TEOM® PARTICLE MONITOR

Vstupní systém může být vybaven volitelnou odběrovou hlavicí, která odděluje částice na frakce 2,5 nebo 10 mikrometrů, ale není to podmínkou, primárně je tento přístroj určen k měření PM₁₀. Vzduch s částicemi poletavého prachu je nasáván do „TEOM ® monitor“, kde následuje výměnná filtrační vložka, na kterou se zachycují prachové částice. Filtrovaný vzduch pak pokračuje přes senzor, který se skládá z patentovaného systému mikrovah. Tím jak se vzorek proudem dostává do systému mikrovah (tvořeným filtrační patronou a zúženou dutou oscilační trubicí), je řídicí jednotkou zahříván, aby se minimalizovalo ukládání vlhkosti z okolního volného ovzduší. Řídicí jednotka obsahuje také automatický regulátor průtoku vzduchu (0,5 a 5 l/min). Schéma principu (*obrázek č. 7*). Kmitající kuželník připojen k filtrační vložce se rozkmitá v přirozeném kmitočtu, poté co se na filtrační patroně usadí částice požadované frakce. Přirozená frekvence kmitání kmitajícího kuželníku klesá. Systém elektronických mikrovah neustále sleduje frekvenci kmitání. Na základě přímého vztahu mezi hmotností a četností, mikropočítač vypočítá v reálném čase celkovou hmotnost a koncentraci částic usazených

na filtru. Řídicí jednotka také obsahuje software, který umožňuje uživateli definovat provozní parametry (Rupprecht et al., 1999).

Operační mechanismus systému mikrováh, funguje na základě změny ve frekvenci kmitání kuželovitého elementu, vzhledem k této vlastnosti by měl být přístroj umístěn v oblasti, kde není narušován vibracemi, například z hluku, dopravy apod. Rovněž velké výkyvy teplot mohou způsobit nepřesnost měření (Rupprecht et al., 1999).

Oscilační mikrováhy TEOM mají oproti konvenčním gravimetrickým metodám určité výhody, mezi které patří:

- stálý průtok plynu přes vzorek, jež zajišťuje stálý kontakt s testovaným materiálem;
- vysokou hmotnost rozlišení ($1 \cdot 10^{-6}$ g), nízkou směrodatnou odchylku;
- experimenty mohou být prováděny v širokém rozsahu teplot (od 25 až 500 °C) a tlaků;
- mikrováhy využívají k měření změny v setrvačnosti, a proto získané údaje nejsou ovlivněny prouděním plynů, vztlaky a dalšími aerodynamickými faktory.

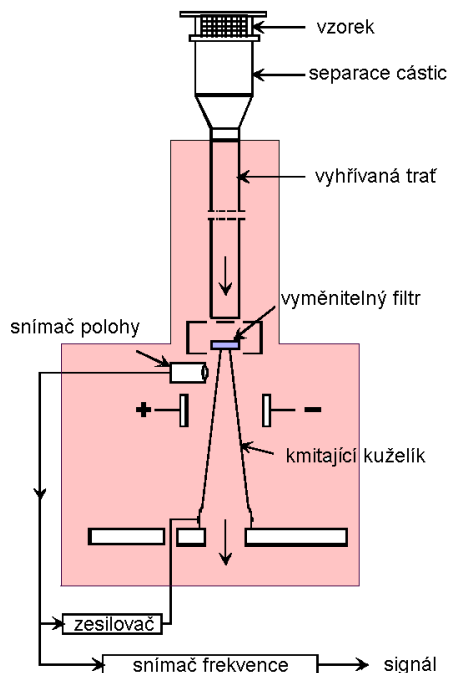
Oscilační mikrováhy TEOM nemohou být ale použity pro těkavé či nestálé vzorky, které mohou změnit přirozené oscilační frekvence měřicího zařízení. Rovněž studie kapalně fáze nelze provést pomocí této techniky (Jalani, 2004).



obrázek č. 6 Aparatura TEOM Series 1400a

zdroj:

http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail_11152_L10431_89579_11960558_-1>



obrázek č. 7 Schéma oscilačních mikrovah TEOM

zdroj: http://irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/ovzdusi/poletavy_prach.pdf

5.4.3 Radiometrie - absorpce beta záření (RADIO)

Měření poletavého prachu touto metodou spočívá v absorpci beta záření vybraných slabých radioizotopů (například ¹⁴C, ⁸⁵Kr aj.) ve vzorku zachyceném na vhodném filtračním materiálu. Rozdílem absorpce mezi exponovaným a neexponovaným filtračním materiálem, jež je úměrný hmotností zachyceného prašného aerosolu, je získán údaj o jeho koncentraci. Tato metoda se používá k určení suspendovaných prachových částic a PM₁₀ na stanicích automatického imisního monitoringu. (Kurfürst, 2008).

Tím jak beta záření prochází filtračním materiálem, na němž je zachycen vzorek, dochází v závislosti na tloušťce zachycených částic PM₁₀ k zeslabení intenzity podle obdobného vztahu Lambert-Beerovu zákonu pro absorpci elektromagnetického záření:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu q}$$

Kde I je intenzita beta záření po průchodu vrstvou vzorku prachu zachyceného na filtrační pásce radiometru, I_0 je intenzita beta záření prošlého čistou páskou bez vzorku, μ představuje hmotnostní absorpční koeficient, q je plošná hustota vrstvy zachyceného prachu, pro plošnou hustotu vrstvy platí vztah $q = c \cdot V/S$, kde c je hmotnostní koncentrace částic atmosférického aerosolu, V je objem prosátého vzduchu, S plocha vrstvy vzorku prachu na filtrační pásce (Braniš a Hůnová, 2009).

Koncentrace částic atmosférického aerosolu stanovená radiometrickou metodou a intenzitou beta záření, která je vyjádřena podílem četností impulsů N po průchodu vrstvou vzorku aerosolu zachyceného na filtrační podložce radiometru a četností impulsů N_0 po průchodu čistou filtrační podložkou se vypočítá podle vzorce: $c = S \ln (N_0/n) / \mu \cdot V$

(Braniš a Hůnová, 2009).

Metody stanovení PM₁₀ v imisích radiometrickou metodou vycházejí ze dvou metod od americké EPA a to Andersenovy a THERMO. Princip těchto metod je podobný liší se však beta zářičem, který je zdrojem beta záření. Metoda THERMO používá jako zdroj beta záření uhlík ¹⁴C a Andersenova metoda krypton ⁸⁵Kr (Winberry et al., 1999).

Stanovení PM₁₀ ve vnějším vzduchu pomocí Method IO-1.1 Determination of PM₁₀ in ambient air using the Andersencontinuous beta attenuation monitor

Konstrukci vstupní hlavice, je zajištěn správný odběr vzorku a je nezávislý na rychlosti a směru větru. Průtoková rychlost vzorku vzduchu činí 16,7 l/min. Vzduch je nasáván do vstupního otvoru a vychýlen směrem dolů. Vstupní hlavice rozděluje částice na velikostní frakce, na základě hybnosti. Částice větší než 10 mikrometrů dopadají do zlomového bodu, a jsou zadrženy ve střední komoře, poté se dostávají ven, částice frakce menší než 10 mikrometrů jsou unášeny proudem vzduchu směrem vzhůru až do beta zářiče. Po křížení vstupní konfiguraci se částice PM₁₀ usazují na páskovém filtru ze skleněných vláken. Beta záření vyzařované zdrojem, pocházející z kryptonu 85 uloženého v nerezové ocelové kapsli, prochází přes páskový filtr, na kterém jsou uloženy částice, v těchto místech je úroveň beta záření menší. Pohyb pásu je řízen procesorem tak, aby záření vyzařované zářičem procházelo postupně exponovanou a neexponovanou částí filtru. Pro názornost uvádím Andersen continuous beta attenuation monitor firmy EMS (**obrázek č. 8**) Jelikož měřicí mechanismus nemá žádné pohyblivé části, přístroj není citlivý na vibrace, které mohou mít vliv na přesnost. Rovněž také je méně náchylný na chybu způsobenou teplotou, tlakem, vlhkostí, či výkyvem teplot (Winberry et al., 1999).



obrázek č. 8 Andersen continuous beta attenuation monitor

zdroj:<http://www.esm-online.de/andersen/product/group6/FH62-1.htm>

Stanovení PM₁₀ ve vnějším vzduchu pomocí (Method IO-1.2 Determination of PM₁₀ in ambient air using the ThermoEnvironmental Instruments (formerly Wedding and Associates) continuous beta attenuation monitor

Zařízení THERMO, je konstruováno na konstantní objemový průtok vzduchu obtěžkaného částicemi frakci PM₁₀ 18,9 l/min. Vzorek proudu vzduchu prochází směrem dolů přes filtrační pásku, kde jsou částice zachyceny. Po ukončení odběru vzorku, je filtrační páska přesunuta do beta zdroj/detektoru měřícího a počítajícího míru koncentrace zachycených částic. Křemíkový polovodič beta detektoru má vysokou citlivost a rychlou odezvu, která umožňuje použít přístroj k měření okolní hmotnostní koncentrace s rozlišením přibližně 3 µg·m⁻³ zachycených částic na jedno hodinovou periodu odběru vzorku. Mikropočítač založený na systému pro sběr dat, řídí filtr páskové jednotky, monitory teploty a tlaku, počítá průtok a hodnotu hmotnostní koncentrace, navíc poskytuje potřebné analogové výstupy pro systém dálkového měření. Pro názornost uvádím Continuous beta attenuation monitor firmy Thermo Environmental Instruments (**obrázek č. 9**) Přístroj obsahuje dvě vlastní skříně, jednu pro odběr vzorků PM a kontrolu a jednu pro vakuové pumpy. Hlavní izolované části skříně určené pro odběr, jsou zároveň vytápěné i ochlazované, aby přístroj mohl pracovat v podmínkách okolního ovzduší. Jelikož měřící mechanismus nemá žádné pohyblivé části, přístroj není citlivý na vibrace (Winberry et al., 1999).



obrázek č. 9 Thermo Environmental Instruments continuous beta attenuation monitor
zdroj:<http://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/products/detail?productId=11959857>

5.4.4 Soubor metod zavedených US EPA

Pro odběr thorakální frakce aerosolových částic (PM₁₀) ve venkovním ovzduší je také určen soubor 3 metod zavedených US EPA.

První je *Method IO-2.1 Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM₁₀ using high volume (HV) sampler*

Metoda je založena na principu použití vysoko průtokového (Hi-Vol) vzorkovacího zařízení složeného s vysoko kapacitního ventilátoru, filtru pro sběr suspendovaných částic a prostředky pro měření průtoku. Vstupní cyklon navržený pro separaci částic PM₁₀, umožňuje vstup částic ze všech úhlů. Průtok odebraného vzorku zařízením je $1,13 \div 1,70 \text{ m}^3/\text{min}$ prochází plochým filtrem z křemíkových nebo skleněných vláken. Částice zadržené na filtru jsou pak chemicky analyzovány různými analytickými metodami (Winberry et al., 1999).

Konkrétně Hi-Vol 3000 High Volume Air Sampler firmy ECOTECH, provádí bezobslužný odběr částic frakcí PM_{2.5}, PM₁₀ nebo TSP spolu se základními meteorologickými parametry (*obrázek č. 10*). Hi-Vol 3000 je vybaven senzory měření okolní teploty a tlaku, které se používají pro automatické udržení konstantního objemového průtoku vzorku ($67.8 \text{ m}^3/\text{h}$) přes obdélníkový filtr (Winberry et al., 1999; www.ecotech.com).



obrázek č. 10 Vysokoprůtokové zařízení (High Volume Sampler HVS 30.2 / HVS 60.2)

zdroj:<http://www.ecotech.com/particulates/high-volume-air-sampler>

Druhá je ***Method IO-2.2 Sampling of ambient air for PM₁₀ using an Andersen dichotomous sampler***

Pro separaci thorakální frakce se používá dichotomních vstupních hlavic kdy jsou částice rozděleny na frakci 2,5 a 10 µm. V dichotomálním sampleru se částice dělí na dvě frakce. Nahoře je několik trysek pro vstup, které ústí do dalších trysek. V místě mezi tryskami vzniká velký aerodynamický odpor a dochází k turbulencím. Menší částice jsou odkloněny do obvodového prostoru. Za středovým válcem následuje další soustava trysek. Konstantní průtok vzorku vzduchu 16,7 l/min je udržován systémem skládajícím se ze série průtokoměrů. Částice jsou shromážděny na teflonovém filtru. Filtry jsou přepravovány z místa odběru do laboratoře, kde jsou analyzovány neutronovou aktivační analýzou nebo rentgenovou fluorescenční spektroskopií (Winberry et al., 1999; www.irz.cz).

Třetí pak ***Method IO-2.3 Sampling of ambient air for PM₁₀ concentration using the Rupprecht and Patashnick (R&P) low volume Partisol® sampler***

Je mikroprocesorem řízený ruční vzorkovač určený pro měření koncentrace částic. Okolní vzduch je vháněn do vzorkovacího zařízení nízkým průtokem (16,7 l/min). Vzduch s částicemi PM₁₀ proudí přes filtry složených buď z filtrů křemíkových, skleněných s vrstvou teflonu, nebo teflonových membránových filtrů, na kterých se částice shromažďují. Stálý průtok je zajištěn systémem řízení průtoku vzorku. Systém je napojen

na snímače, které měří teplotu vzduchu a tlak okolního prostředí, tyto dvě veličiny by měli jinak vliv na průtok (Rupprecht et al., 1999).

5.5 „Black smoke“

Metoda *Black smoke* (BS, v překladu černý dým nebo kouř) je založena na využití změny světelné odrazivosti (reflektance) v závislosti na množství zachyceného aerosolu na filtru. Měření odrazivosti světla na filtrech PM ukázalo dobrou korelaci s elementárním uhlíkem. Tato metoda však původně byla vyvinuta k měření kouře ze spalování uhlí. V posledních několika evropských studiích, bylo zjištěno, že BS má stejné negativní zdravotní důsledky jako PM₁₀ a PM_{2.5}. *Black smoke* je v moderním městském prostředí úzce spjat s výfuky diesellových motorů. Tato metoda by mohla sloužit jako užitečný marker v epidemiologických studiích, možná i retrospektivní analýzy s využitím historických údajů k dispozici v mnoha evropských městských oblastech. Monitoring je založen na optické metodě. Optická hustota se převádí na kalibrační křivky gravimetrické jednotky celkových suspendovaných částic. Přepočet závisí na obsahu černých částic uvnitř těchto suspendovaných částic, jelikož se obsah černých částic mění v čase a v závislosti na místě, neexistuje pro tuto metodu žádná platná mezinárodní norma (Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, 2003; Martuzzi, 2006).

5.6 Referenční metody pro modelování

Pro modelování aerosolu a dalších látek znečišťujících venkovní ovzduší se používají modely různé složitosti. Modelování nelze použít pro znečišťující látky s krátkou dobou setrvání v atmosféře nebo rychle reagující znečišťující látky, rovněž nezahrnuje modely sekundárních a resuspendovaných částic PM_{2.5} a PM₁₀. Z české legislativy, konkrétně nařízení vlády č. 597/2006 Sb., jsou jako referenční stanoveny modely ATEM, SYMOS'97 a AEOLIUS. První dva jsou tzv. gaussovske modely, jejichž výpočetní oblast je do 100 km od zdroje znečištění. ATEM je primárně navržený pro použití v městských oblastech nad úrovní budov a SYMOS'97 ve venkovských oblastech. AEOLIUS je specializovaný pro modelování znečištění z mobilních zdrojů v jednotlivých ulicích. (Keder et al, 2009, Nařízení vlády č. 597/2006)

6 Nové metody pro výběr indikačních parametrů hlavních zdrojů znečištění

6.1 Black carbon

„*Black carbon*“ ("BC") je druh znečišťujících částic, jež jsou emitovány spalováním uhlíkatých paliv. Emisní faktor BC je často vyjádřen v gramech emitovaných BC na gram uhlíku spotřebovaného v palivu. Tento faktor se liší v závislosti na povaze spalovacího procesu (vysoká hodnota je dosahována při požáru asfaltu činí 10^{-1} , nízká pak pro řízené spalování zemního plynu 10^{-7}) Emise BC nezávisí jen na míře spotřeby paliva, na stupni technické údržby spalovací komory a dalších faktorech (například dva diesellové kamiony mohou spotřebovat stejné množství paliva, a přesto jeden může emitovat tisíckrát více BC než druhý). Z těchto důvodů je důležité měřit BC, nejen ve venkovním ovzduší, ale i ve výfukových plynech spalovací komory (Hansen, 2005; Hendricks, 2004).

Jediným známým zdrojem aerosolu „*black carbon*“ v atmosféře je spalování uhlíkatých paliv a biomasy. Nejsou známy žádné významné biologické, geologické či meteorologické zdroje. Pouze u sopečných emisí lze nalézt nepatrný zdroj BC.

Mezi hlavní zdroje „*black carbon*“ patří:

- spalování paliv prvovýrobu energie;
- spalování biomasy pro zemědělské účely;
- přírodní lesní požáry.

První dvě z výše uvedených kategorií představují antropogenní činnosti. V globálním měřítku jsou tyto zdroje považovány za hlavní vstup BC do atmosféry. Emise lesních požárů mohou být místně ohromující, ale nejsou tak časté, proto nejsou tak velkým zdrojem BC (Hansen, 2005).

„*Black carbon*“ chápeme jako formu grafitového uhlíku. Elektrony obsažené v grafitu jsou mobilní a zároveň, jsou natolik účinné, že rozptýlí dopadající energii a účinně ji absorbují. Absorpce je přímo úměrná frekvenci dopadajícího elektromagnetického pole, a tak se úměrně zvyšuje v oblasti modrého spektra a dochází ke snížení v oblasti spektra infračerveného. Téměř všechny organické a anorganické sloučeniny uhlíku jsou rozpustné

ve vhodných polárních nebo nepolárních rozpouštědlech. „*black carbon*“ je, ale frakce aerosolových částic, která je nerozpustná jak v polárních, tak v nepolárních rozpouštědlech a je stabilní ve vzduchu nebo v čisté kyslíkové atmosféře při teplotě 350 °C (Bachmann, 2009; Hansen, 2005)

Měření „*black carbon*“ se provádí Aethalometrem. Schopnost Aethalometru provést měření BC v reálném čase, nám pomáhá při rozhodování, zda je daná lokalita je vystavená znečištění ovzduší. Určení BC Aethalometrem slouží i jako ukazatel pro studie zdravotních dopadů na obyvatelstvo. Vysoké hladiny BC mohou být spojené s ostatními prvky především PM_{2.5} a to je hlavní důvod využití této metody v praxi (Hansen, 2005).

6.1.1 Aethalometr

Aethalometr je automatický přístroj pro měření koncentrací „*black carbon*“. Princip přístroje spočívá v měření útlumu paprsku světla procházejícího filtrem z křemíkových vláken, zatímco na filtru je nepřetržitě shromažďován aerosol vzorku. Toto měření se provádí v pravidelných po sobě jdoucích intervalech. Pomocí příslušné hodnoty specifické pro útlum s kombinací filtrů (z křemíkových vláken) a optických komponentů, lze určit obsah BC po každém měření intervalu. Z dílčích časových intervalů je pak vypočítána výsledná koncentrace BC. Vnitřní hmotnostní průtokoměr sleduje průtok vzorku, který je vytvářen čerpadlem řízeným automatickým softwarem. Vzorek vzduchu prochází přes filtr z křemíkových vláken o ploše 0.5 cm². Přístroj měří intenzitu procházejícího světla přes *snímací* část filtru a neexponovanou neboli *referenční* část filtru. Zdroj světla v modelu AE-16 Aethalometru se skládá ze světelné diodové (LED) lampy s vysokou intenzitou záření (880 nm), v jiných modelech, se používají jiné vlnové délky. Množství světla detekované diodou se v místě, kde se nachází exponovaný filtr s částicemi, sníží. Všechny optické signály z diody jsou převedeny na napětí a digitalizovány (Alcorn a Wittig, 2000).

Aethalometr přenosný model AE42

Přenosný Aethalometr model AE42 měří absorpci světla suspendovaných aerosolových částic ve dvou vlnových délkách: 880 nm (infračervené záření) pro určení kvantitativní hodnoty hmotnosti „*black carbon*“ a 370 nm (UV záření) pro měření aromatických organických sloučenin. Přístroj může být použit pro současné měření v 7 vlnových délkách (370, 470, 520, 590, 660, 880 a 950 nm.) pro studium optické absorpce aerosolu,

atmosférické optiky a radiačního přenosu. Přístroj je plně automatický, dodáván v přenosném pouzdře s vnitřní baterií poskytující několik hodin mobilního provozu. Přístroj je vyráběn americkou firmou Magee Scientific (*obrázek č. 11*) a distributorem tohoto přístroje na evropském trhu je European Tech Serv. NV (www.mageesci.com).



obrázek č. 11 Portable Aethalometer Model AE42

zdroj: http://mageesci.com/products/portable_aethalometer.htm

SootScan Model OT21 Transmissometer

Analýzátor SootScan Model OT21 Transmissometer byl vyvinut jako jednoduchý a robustní způsob pro hodnocení částic „black carbon PM“ z různých filtrů, používaných pro odběr vzorků. *Black carbon* se v PM chová jako nevolatilní (netěkavé) částice. Analýza vzorků může být tedy provedena jak na archivovaných filtrech, tak na filtrech čerstvě odebraných. Přístroj je navržen tak, aby mohl být použit pro filtry průměru 25, 37, nebo 47 mm z teflonu, křemíkových vláken, skleněných vláken, nebo z teflonu potaženého skleněnými vlákny. Rozbor a zjištění hmotnostní koncentrace BC lze během 30 sekund snadno provést v terénu nebo v laboratoři. Během analýzy nedochází k destrukci filtru. Tato se používá metoda také k rychlému určení suspendovaných částic PM_{2.5} jako federální referenční metody US EPA metoda 5/201 A ze stacionárních a mobilních zdrojů. Přístroj je

vyráběn americkou firmou Magee Scientific (**obrázek č. 12**) a distributorem tohoto přístroje na evropském trhu je European Tech Serv. NV (www.mageesci.com).

SootScan Model OT21 Transmissometer se skládá ze světelného zdroje o dvou vlnových délkách a to 880 nm umožňující kvantitativní měření „Black carbon PM“ a 370 nm pro kvalitativní hodnocení některých aromatických organických sloučenin. Použití těchto vlnových délek je důležité, protože nám poskytuje informace o rozdělení zdrojů ve vnějším vzorku PM (zda se jedná o. kouř ze dřeva nebo částice PM z nafty) nebo technický stav vznětového motoru (kdy modrý kouř indikuje = prosakující těsnění a černý kouř = špatnou účinnost spalování) (www.mageesci.com).



obrázek č. 12 SootScan Model OT21 Transmissometer

zdroj: http://mageesci.com/products/sootscan_OT21.htm

6.2 Indikace polycyklických aromatických uhlovodíků v PM

Odběr a následná analýza polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) z atmosféry se provádí pomocí aktivní a pasivní metody vzorkování. Aktivní vzorkování spočívá v následné analýze filtru (odebraného z High-volume vzorkovače), na němž jsou nahromaděné (adsorbované) sloučeniny PAH. Nevýhody aktivního odběru zahrnují velmi vysoké náklady na odběr vzorků a ztráty vzniklé těkáním PAH. Tyto nevýhody lze zmírnit tím, že se použijí pasivní metody odběru vzorků, které jsou založeny na volném toku molekul analytu ze vzorku média do sběrného média v důsledku rozdílů v chemickém potenciálu. Nejpoužívanějším zařízením pro pasivní vzorkování je polopropustné membránové zařízení (*Semipermeable membrane devices* SPMD). V současnosti je, ale odběr a následná analýza mnohem jednodušší a to díky přístroji PAS 2000CE

(kompaktního monitorovacího zařízení pro částice PM, kde jsou PAH vázané v reálném čase) od společnosti EcoChem (Villanyi, 2010; www.ecochem.biz).

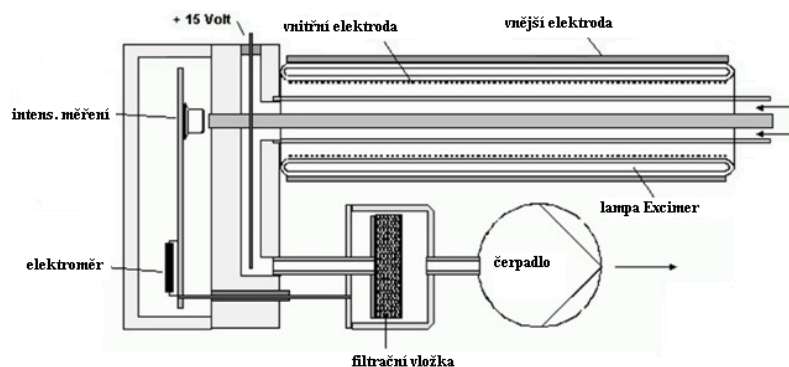
6.2.1 EcoChem PAS 2000CE

Přístroj EcoChem PAS 2000CE (*obrázek č. 13*), detekující polycyklické aromatické uhlovodíky vázané na jemné suspendované částice (méně než 2,5 µm). Svou lehkostí, robustností, bateriovým napájením a pamětí pro uložení dat, lze přístroj použít v různých prostředích ať již venkovních či vnitřních (na pracovištích, tunelech atd.). Fotoelektrický aerosolový senzor (PAS) pracuje na principu fotoionizace částic, na něž jsou vázané PAH. Lampa Excimer vyvíjí UV záření. Vlnová délka světla je zvolena tak, aby došlo pouze k ionizaci PAH, zatímco molekuly plynu a neuhlíkaté aerosoly zůstali neutrální. Aerosolové částice, na jejichž povrchu jsou adsorbované molekuly PAH, vyzařují elektrony, které jsou následně odstraněny, jakmile se dostanou do elektrického pole (*obrázek č. 14*). Zbývající kladně nabitě částice jsou shromážděny na filtru uvnitř elektroměru, kde se měří náboj. Výsledný elektrický proud vytváří signál, který je úměrný celkové koncentraci PAH vázaných na suspendované částice (www.ecochem.biz).



obrázek č. 13 PAS 2000 CE

zdroj: <http://www.ecochem.biz/PAH/PAS2000CE.htm>



obrázek č. 14 Princip fungování přístroje PAS 2000CE

zdroj: <http://www.ecochem.biz/PAH/PAS2000CE.htm>

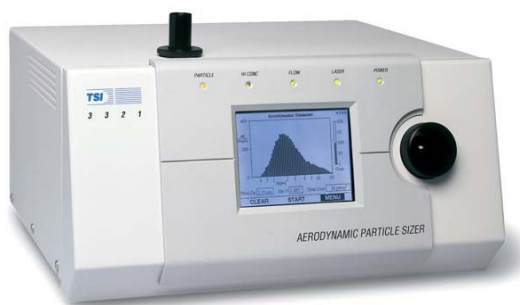
6.3 Měření aerodynamického průměru

Aerodynamický průměr je definován: „*průměr koule o hustotě $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, která má stejnou rychlost usazování jako příslušná částice*“ (Dohányosová et al., 2007). Jedná se o nejvýznamnější parametr prachových částic, určující chování částic ve vzduchu (jelikož částice mající stejný aerodynamický průměr se v ovzduší chovají stejně, bez ohledu na jejich velikost, tvar, hustotu, nebo složení). Aerodynamický průměr se měří aerodynamickým spektrometrem částic (www.tsi.com).

6.3.1 Aerodynamický spektrometr částic Model 3321

Zařízení, které používá akcelerační systém k rozlišení částic podle aerodynamického průměru a laserový měřič rychlosti k detekci částic (Dohányosová et al., 2007).

Model 3321 firmy TSI (**obrázek č. 15**), je vysoce výkonný přístroj pro měření velikostních frakcí prachových částic. Jeho unikátní design umožňuje měření aerodynamického průměru velikosti částic v rozmezí 0,5 až 20 mikrometrů v reálném čase, za použití sofistikované techniky time-of-flight (doba letu), která třídí částice, na základě světelného rozptylu. Mikroprocesor řídí korekci atmosférického tlaku, objemový průtok, a to umožňuje měření částic v širokém spektru podmínek beze změny kalibrace. Vzorkovací hlavice sbírá vzorek z vnějšího ovzduší a vede ho do detektoru (optické komora s integrovaným laserem). Na vstupním otvoru detektoru se urychluje průtok vzorku částic. (větší částice jsou urychleny pomaleji kvůli zvýšené setrvačnosti). V oblasti detekce procházejí částice dvěma křížícími se laserovými paprsky a vyzařují dva světelné impulsy. Časový rozdíl mezi oběma impulsy je time-of-flight (doba letu). Eliptické zrcadlo shromažďuje rozptýlené světlo na fotodetektor, který převádí světelné impulsy na elektrické a získáme tak v reálném čase aerodynamický průměr částic (www.tsi.com).



obrázek č. 15 Aerodynamický spektrometr částic firmy TSI

zdroj: http://tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Spec_Sheets/3321.pdf

7 Vlastní analýza prachových částic

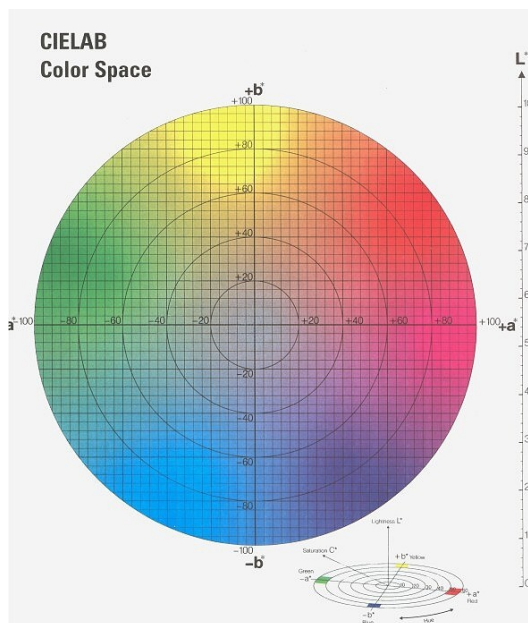
Analýza byla provedena na filtrech, získaných z laboratoří ZUOVA monitorovací oblast Ostrava - Přívoz. Provedl jsem spektrofotometrické měření na spektrofotometru ColorEye XTH, abych zjistil, zda lze na základě barvy identifikovat obsahu uhlíku v PM₁₀. Zároveň jsem pomocí mobilní RTG - fluorescence Innov X přímo na filtru zjistil obsah stopových prvků.

7.1 Spektrofotometrické měření

Barevné stanovení spektrofotometrem je jednoduchou a rychlou metodou. Prachový vzorek je osvětlen bleskem generovaným xenonovou výbojkou a na detektoru se změří odražené světlo. Barevné měření vzorků prachu, lze použít k určení materiálových vlastností (ve vztahu k mineralogickému fázovému složení a chemickému složení prachu) a také k určení procesů vzniku a transformací během spalování. Výsledek barevného měření se vyjadřuje v několika barevných systémech. Nejběžnější je CIELab (1976) a barevný systém Munsell (Raclavská et al., 2009).

CIELab (1976- Commission Internationale de l'Eclairage), viz **obrázek č. 16**, je nejvíce univerzální systém definován pro barevný prostor se třemi osami: jednou vertikální „*L*“ = bělost/čern (bílá [100], černá [0]), a dvěma horizontálními: „*a*“ = červeno-zelená (červená [+100], zelená [-100]) a „*b*“ - žluto-modrá (žlutá [+100], modrá [-100]).

Barevný systém *Munsell* - barevný prostor je definován třemi hodnotami (*hue* - odstín, *value* - hodnota, *chroma* - sytost barvy). Odstín odpovídá spektrálním charakteristikám (vlnová délka), barvy jsou uspořádány do kruhu: červená, žluto-červená, žlutá, zeleno-žlutá, zelená, modro-zelená, modrá, fialovo-modrá, fialová, červeno-fialová. Pro každý odstín jsou další dva parametry, které se mohou měnit: *hodnota* ve svislém směru odpovídá příměsí šedé barvy, zatímco *sytost* v horizontálním směru vyjadřuje sytost pigmentu (0 žádný pigment, 10 maximum) (Raclavská et al., 2009).



obrázek č. 16 Barevný systém CIE Lab

zdroj: Juchelková et al., 2008

Barevné stanovení popela

Využití spektrometrické metody je široké, pro představu uvádím konkrétní příklad barevného stanovení. Barva popela je většinou stanovena ze dvou částí. První složku představuje nespálený uhlík, vznikající nedokonalým spalováním uhlí v souvislosti s šedou a černou barvou, která závisí na koncentraci. Druhá složka je tvořena oxidy železa, kdy barva je závislá na oxidačním stupni železa. Železo v třetím oxidačním stupni ($^{+III}$) má barvu hnědou, červenou nebo žlutou, zatímco v druhém oxidačním stupni ($^{+II}$) je barva černá, šedá nebo šedá s modravým nádechem (Raclavská et al., 2009).

7.2 Vlastní měření barevného spektra

Vlastní měření barevného spektra bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorEye XTH (GretagMacbeth, Regensburg, Švýcarsko). Naměřená data jsou uvedena v **tabuře č. 3**. Pomocí softwaru Excel 2010 firmy Microsoft office, jsem provedl zpracování grafů a korelační analýzu. Mezi vybranými parametry byla použita korelační analýza. Vyhodnocení bylo provedeno pro vztahy mezi barevnými parametry prvního a druhého měření, dále pro závislost elementárních prvků na barevných parametrech a pro vztahy mezi elementárními prvky mezi sebou. Kritická hodnota korelačního koeficientu na hladině významnosti 0,05 je $r = 0,55$.

tabulka č. 3 Hodnoty měření barevného spektra

	Barva	1. měření			2. opakované měření		
		L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂
1	Černý - tm.	37,84	0,23	0,85	32,65	0,32	1,13
2	Černý - str.	34,58	0,17	0,65	37,37	0,31	0,85
3	Šedý	46,73	0,94	3,75	41,72	1,11	4,27
4	Hnědošedý - sv.	53,89	1,33	5,25	53,09	1,41	5,6
5	Hnědošedý sv.tm.	46,72	1,42	5,69	45,04	1,55	5,64
6	Hnědošedý - sv.	50,97	1,88	7,31	51,31	1,89	7,16
7	Hnědošedý - sv.	64,72	1,36	6,49	65,86	1,41	6,7
8	Černý tm.	36,43	0,24	1,09	36,54	0,3	0,91
9	Hnědošedý sv.	49	1,37	6,04	49,64	1,35	5,99
10	Hnědošedý sv.	49,73	0,94	3,51	42,18	1,09	4,32
11	Hnědošedý velmi sv.	49,79	1,29	5,79	47,78	1,41	6,08
12	Šedý	42,08	1,1	4,19	42,79	1,03	3,96
13	Hnědošedý	55,31	1,39	6,07	53,93	1,5	6,47
14	Černý str.	34,17	0,53	1,29	33,25	0,45	1,81

Kde: „L“ - je vertikální osa vyjadřující bělost/čern (bílá [100], černá [0])

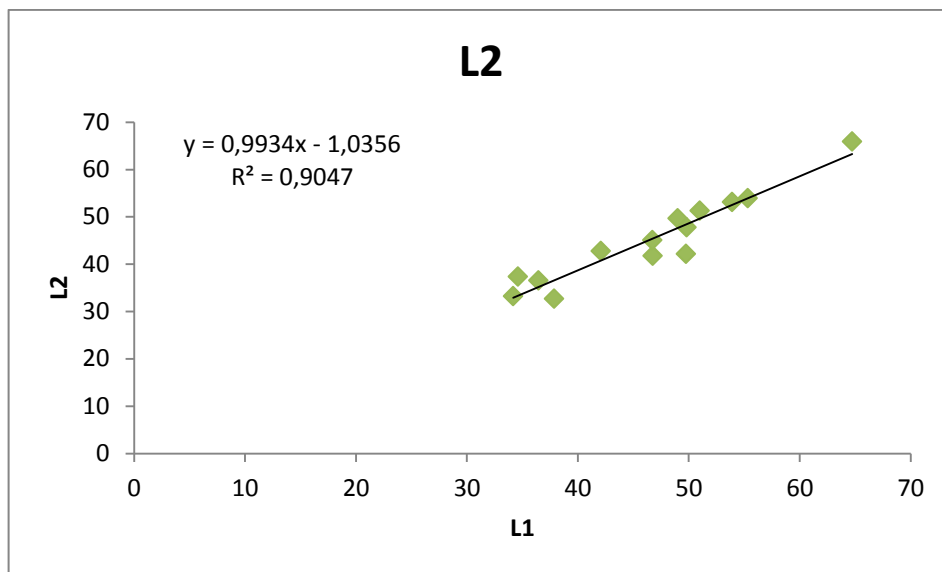
„a“ - je horizontální červeno - zelená osa (červená [+100], zelená [-100])

„b“ - je horizontální žluto – modrá osa (žlutá [+100], modrá [-100]).

Stanovení reprodukovatelnosti měření:

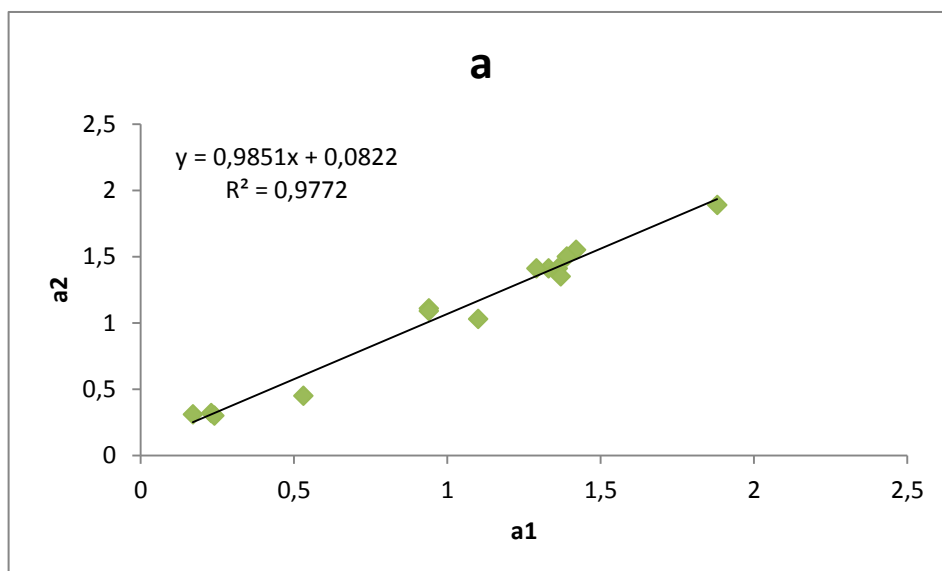
Reprodukovatelnost metody jsem určil z korelační analýzy barevných parametrů (L *, a *, b *) prvního a druhého měření. Korelační koeficienty byly vypočteny z analýzy 14 vzorků. Všechny barevné parametry (L *, a *, b *) mají významný korelační koeficient ($0,98 < r < 0,99$). Zvyšováním hodnot jednoho znaku se zvyšovali i hodnoty druhého znaku. Data vykazují homogenitu, normalitu a jsou symetricky rozdělené. Metodu tedy lze reprodukovat.

Korelační závislost parametru L_1 a L_2 (**obrázek č. 17**) má závislost na hladině významnosti 0,05. Korelační koeficient $r = 0,95$, mezi oběma parametry je vysoká lineární závislost.



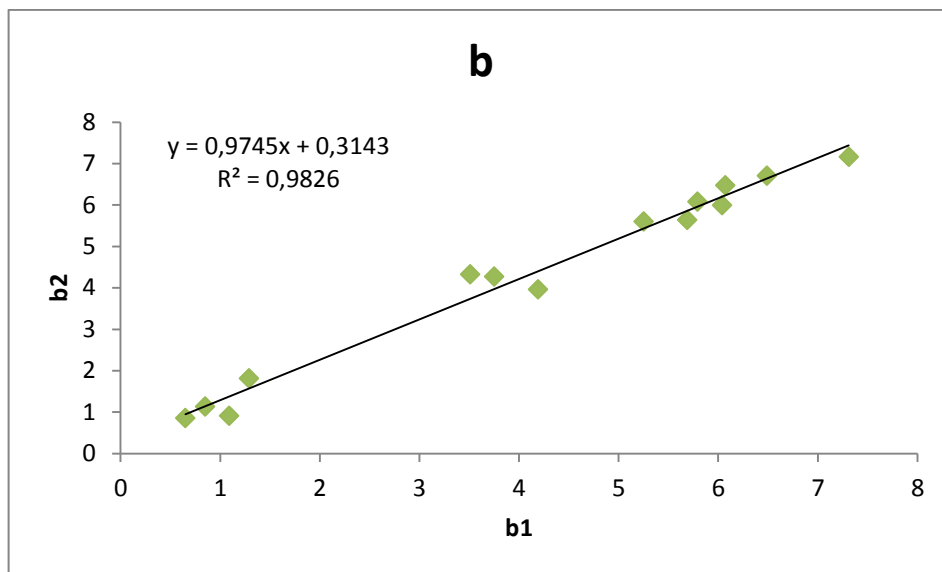
obrázek č. 17 Korelační závislost parametru L₁ a L₂

Korelační závislost parametru a_1 a a_2 (**obrázek č. 18**) má závislost na hladině významnosti 0,05. Korelační koeficient $r = 0,99$, mezi oběma parametry je vysoká lineární závislost.



obrázek č. 18 Korelační závislost parametru a₁ a a₂

Korelační závislost parametru b_1 a b_2 (**obrázek č. 19**) má závislost na hladině významnosti 0,05. Korelační koeficient $r = 0,99$, mezi oběma parametry je vysoká lineární závislost.

obrázek č. 19 Korelační závislost parametru b_1 a b_2 **Měření základních prvků v PM₁₀, lokalita Ostrava-Přívoz**

Metodou elementární analýzy (EuroVector) byl stanoven obsah C, H, N v PM₁₀ zachyceném na filtrech, viz data v **tabulce č. 4**. Filtry byly získány z laboratoří ZUOVA monitorovací oblast Ostrava - Přívoz pro ověření vztahu mezi vyjádřením barvy a množstvím uhlíku (TOC) zachyceném na filtru.

tabulka č. 4 Obsah základních prvků v PM₁₀, lokalita Ostrava - Přívoz

	Číslo filtru	Prosátý vzduch [m ³]	N %	C %	H %
1	21626	1259,91	1,888	9,352	5,349
2	21614	1415,6	1,131	2,924	5,853
3	20028		0,021	5,258	1,518
4	21851	724,24	1,12	3,145	6,205
5	21654	726,56	1,295	4,111	6,282
6	21852	607,03	1,806	6,034	6,553
7	21655	1124,26	1,803	5,505	6,445
8	21617	1406,17	3,019	11,262	6,802
9	22023	664,87	1,475	4,413	6,736
10	22113	3269,14	4,115	11,097	6,942
11	21613	938,56	4,404	12,948	7,465
12	19891	1642,2	1,137	5,703	5,768
13	21853	670,13	2,962	5,037	6,001
14	21615	1322,3	3,511	9,941	1,126

Kde: označení černé barvy filtrů

Závislost elementárních prvků (C, N, H) na barevných parametrech.

Následující **tabulka č. 5**, uvádí korelační koeficienty (r) základních prvků C, N, H a barevných parametrů. Mezi barevnými parametry a elementárními prvky nebyla zjištěná podstatná závislost, jelikož za kritickou hodnotu korelačního koeficientu považují $r = 0,55$ a této hodnoty nedosahoval žádný parametr. Mohu konstatovat, že metoda spektrofotometrického měření pro identifikaci obsahu uhlíku v PM₁₀ v závislosti na barvě získané spektrofotometrem se neosvědčila.

tabulka č. 5 Korelační závislost základních prvků (C, N, H) na barevných parametrech

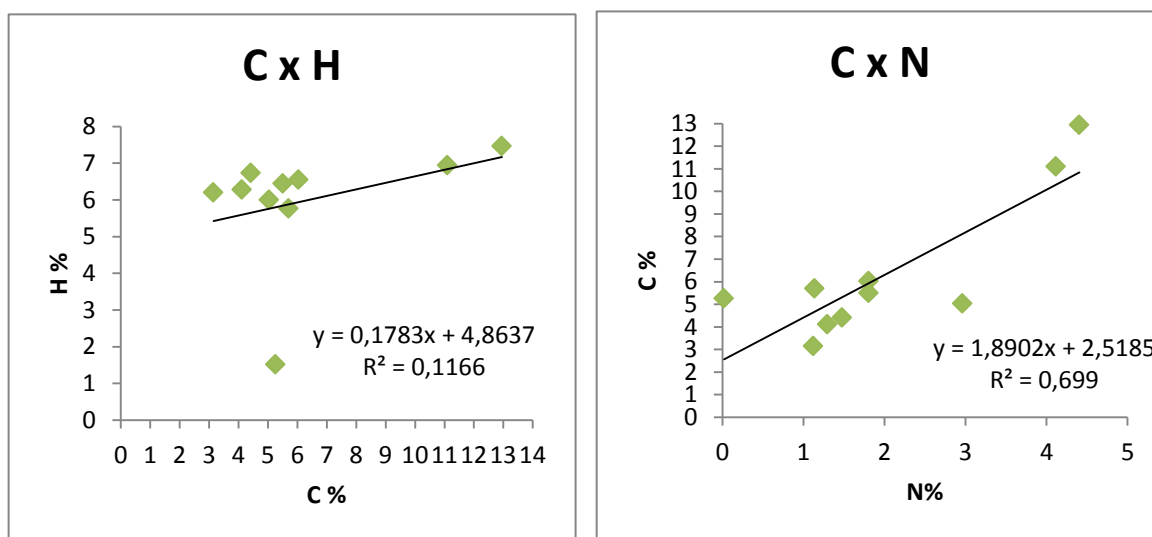
	N	C	H
L₁	0,02	0,26	0,37
a₁	0,08	0,31	0,31
b₁	0,08	0,31	0,39
L₂	0,10	0,39	0,42
a₂	0,09	0,32	0,34
b₂	0,03	0,28	0,35

Pro zjištění závislosti mezi obsahy prvků jsem použil jednak celý soubor a dále jsem soubor rozdělil na dvě části. První část obsahovala filtry černé barvy a druhá část hnědošedé až šedé.

Mezi vodíkem a uhlíkem nelze zjistit žádnou závislost (**obrázek č. 20 a.**) hodnota korelačního koeficientu je nevýznamná ($r = 0,04$). To dokazují i závislosti uhlíku a vodíku pro filtry černé barvy (**obrázek č. 21 a.**) a i pro filtry hnědošedé až šedé barvy (**obrázek č. 22 a.**). Mezi vodíkem a dusíkem lze pro celý soubor dat nalézt nevýznamnou závislost, jelikož hodnota korelačního koeficientu $r = 0,25$ (**obrázek č. 20 b.**). Avšak pro černé filtry závislost mezi vodíkem a dusíkem roste a korelační koeficient má kritickou hodnotu $r = 0,55$ (**obrázek č. 21 c.**) a pro filtry hnědošedé až šedé barvy dosahuje korelační koeficient hodnoty $r = 0,66$ (**obrázek č. 22 c.**). Naproti tomu mezi uhlíkem a dusíkem existuje pro celý soubor významná korelace s korelačním koeficientem $r = 0,81$ (**obrázek č. 20 c.**). Tato závislost je také zřetelná pouze u filtrů černé barvy, kde korelační koeficient dosahuje hodnoty $r = 0,83$ (**obrázek č. 21 b.**) a rovněž pouze pro filtry hnědošedé až šedé barvy s hodnotou korelačního koeficientu $r = 0,84$ (**obrázek č. 22 b.**). Mohu tedy konstatovat, že čím větší je procentuální obsah uhlíku ve vzorku, tím vyšší je i obsah dusíku. Dusík je významně vázán na uhlík. Existuje pro ně významný zdroj

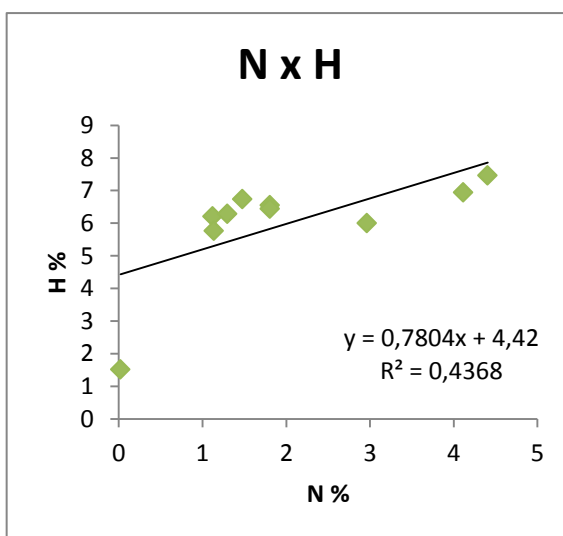
emisí a tím je dle mého názoru automobilová doprava. Kdy při spalování nafty a benzínu jsou do ovzduší emitovány oxidy dusíku (NO_x) a oxidy uhlíku (oxid uhelnatý - CO a oxid uhličitý CO₂). Tyto oxidy jsou podle mě společným zdrojem uhlíku a dusíku v částicích frakce PM₁₀. Tuto domněnku mi potvrzuje nejen fakt, že městská část Přívoz je značně zatížená dopravou, ale také studie: *Vliv dopravy na frakce PM₁₀ a PM_{2.5} v městském prostředí provedená ve Španělském Madridu* (Artiñano, 2004).

Statistické zhodnocení výsledků elementární analýzy pro celý soubor:



a. Korelační závislost C x H

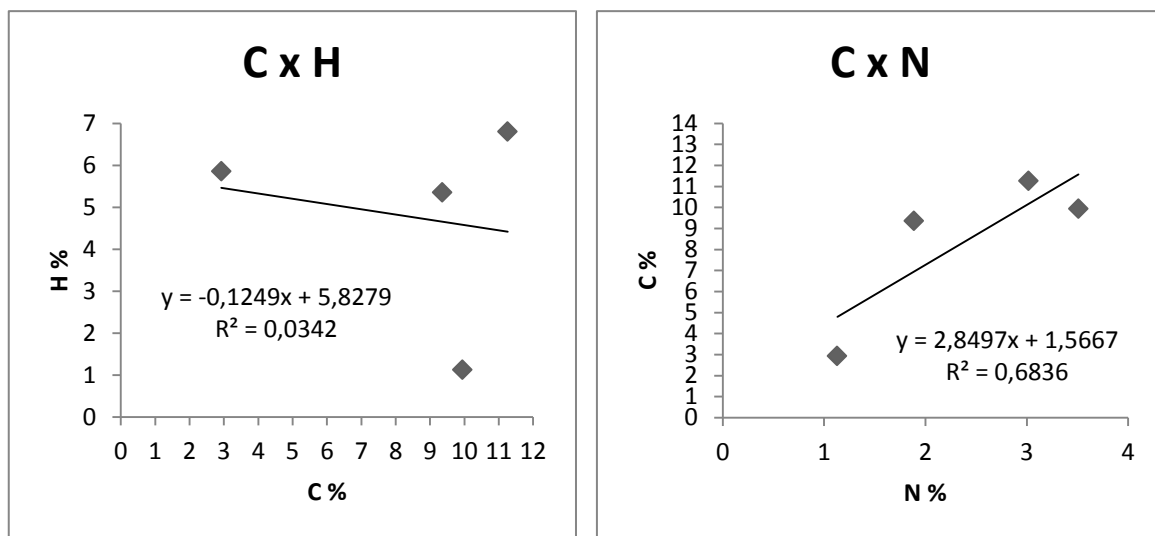
b. Korelační závislost C x N



c. Korelační závislost N x H

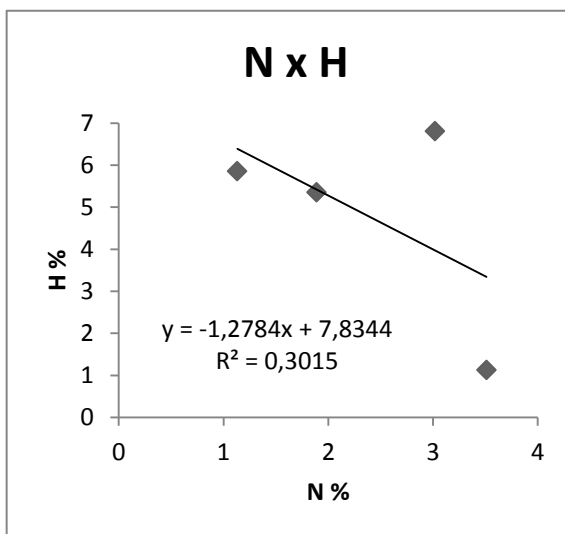
obrázek č. 20 Korelační závislost mezi uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro celý soubor dat

Statistické zhodnocení výsledků elementární analýzy pro filtry černé barvy:



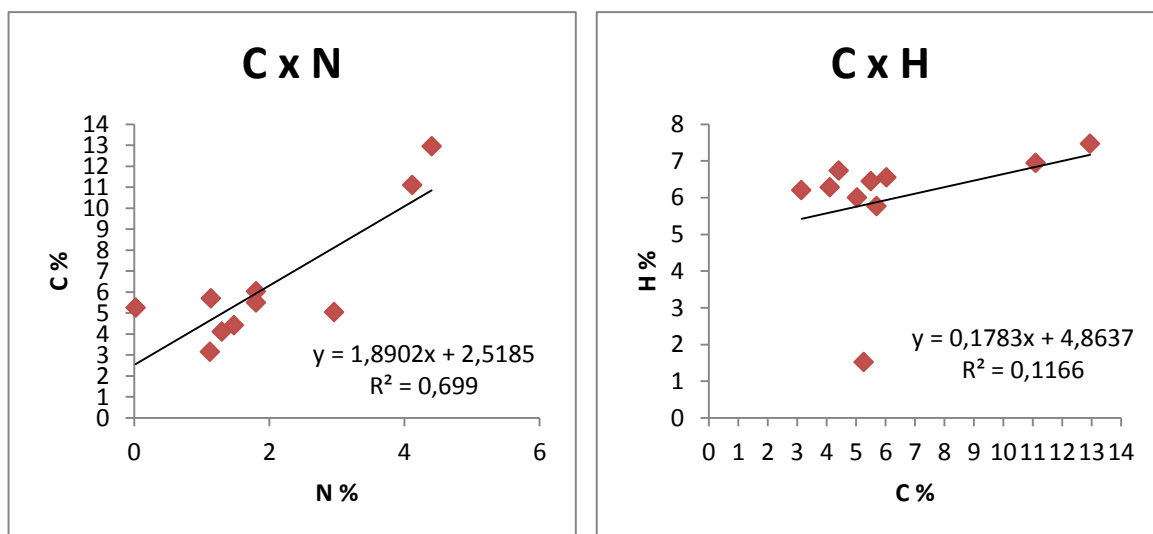
a. Korelační závislost C x H

b. Korelační závislost C x N



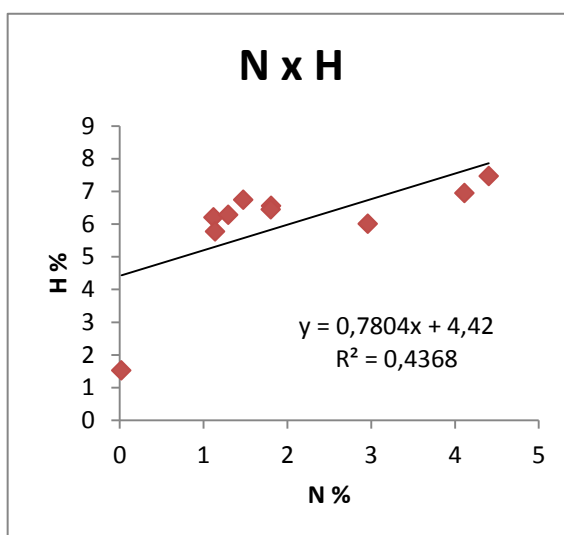
c. Korelační závislost N x H

obrázek č. 21 Korelační závislost mezi prvky uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro filtry černé barvy

Statistické zhodnocení výsledků elementární analýzy pro filtry hnědošedé až šedé barvy:

a. Korelační závislost C x H

b. Korelační závislost C x N

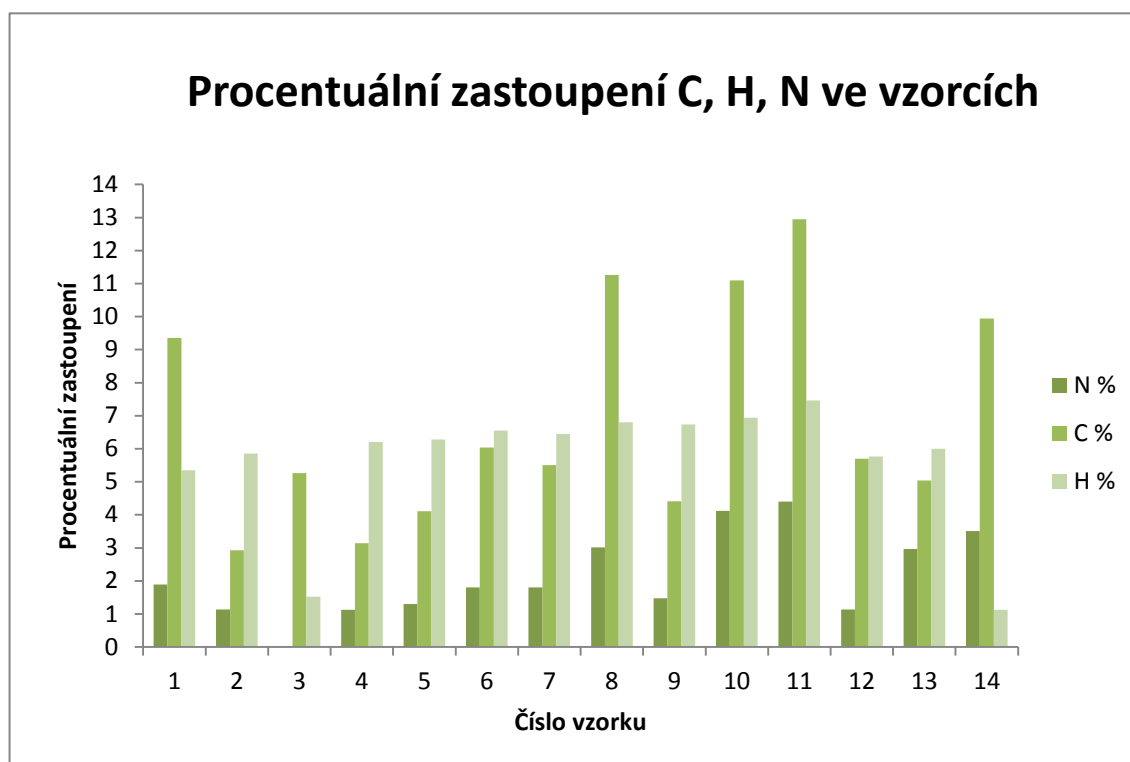


c. Korelační závislost N x H

obrázek č. 22 Korelační závislosti mezi uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro filtry hnědošedé až šedé barvy

Pro přehlednost uvádím i graf s procentuálním zastoupením vodíku, uhlíku a dusíku (**obrázek č. 23**). Uhlík a vodík má dominantní zastoupení, přesto však tyto dva prvky nejsou na sobě v částicích PM₁₀ závislé, jak prokázala lineární závislost. Významná závislost mého měření byla prokázána pouze u uhlíku s dusíkem. Určitý vztah existuje i pro dusík a vodík, ale pouze v případě, kdy byl soubor rozdělen na dvě části (první část obsahovala pouze filtry černé barvy a druhá filtry hnědošedé až šedé barvy). Není však

významná, jelikož hodnota korelační koeficientů se pohybovala na hranici kritické hodnoty.



obrázek č. 23 Procentuální zastoupení elementárních prvků

Pokud to zhodnotím celkově, pak se metoda pro rychlou indikaci obsahu uhlíku v PM₁₀ neosvědčila. Hlavním důvodem je, že mezi barevnými parametry a prvky elementární analýzy nebyla zjištěna žádná významná korelační závislost. Proto bych tuto metodu nedoporučil. Přestože, je metoda dobře reprodukovatelná a mezi barevnými parametry je silná závislost.

7.3 Analýza stopových prvků

Analýza stopových prvků (vápníku, titanu, vanadu, chromu, manganu, železa, zinku, stroncia, zirkonia, molybdenu a olova) byla stanovena pomocí mobilní RTG - fluorescence Innov X přímo na filtru.

Měření bylo provedeno ručním rentgenovým spektrometrem ALPHA vyráběný americkou firmou Innov X. Přístroj má moderní robustní konstrukci tvaru pistole, umožňující rychlou a nedestruktivní analýzu chemického složení vzorků. K vybuzení vzorku používá robustní miniaturní rentgenku (www.bas.cz).

Pro větší přehlednost, jsem hodnoty stopových prvků rozdělil do dvou tabulek (*tabulka č. 6* a *tabulka č. 7*). Nejdříve jsem zhodnotil korelační závislost barevných parametrů (L *, a *, b *) s prvky (Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Mo a Pb). Stanovil jsem ji pouze pro první měření (jelikož mezi prvním a druhým měřením barevných parametrů byla zjištěná silná závislost). Mezi barevnými parametry s měřeními prvků se nevyskytl žádný závislý (významný) vztah, hodnoty korelačních koeficientů se z velké části blíží k nule (*tabulka č. 8*). Významné vztahy nebyly určeny ani pro elementární prvky (C, H, N) s prvky Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Mo a Pb (*tabulka č. 9*). Na konec jsem vyhodnotil korelační závislosti prvků mezi sebou (*tabulka č. 10*).

tabulka č. 6 Hodnoty stopových prvků I. část

	Číslo filtru	Ca mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Fe mg/kg
1	21626	5172,83	376	59,73	378,97	666,97	2485,04
2	21614	5650,32	532,6	70,89	392,53	834,15	3045,55
3	20028	137088,3	83773,59	12050,63	3551,72	2362,35	4750,47
4	21851	3700,92	440,1	<LOD	430,32	601,15	2276,22
5	21654	3239,42	531,41	<LOD	384,93	648,48	3114,03
6	21852	6038,82	311,25	<LOD	378,57	717,83	4718,05
7	21655	4269,06	287,03	58,89	371,97	691,84	2424,96
8	21617	4900,92	459,76	<LOD	401,7	783,95	2944,22
9	22023	4510,91	478,14	<LOD	376,5	720,04	2114,31
10	22113	4512,29	381,29	69,84	418,36	742,21	2378,75
11	21613	3172,46	363,39	<LOD	375,41	613,51	1733,85
12	19891	94384,4	89198,73	12929,18	3954,17	2569,94	5556,72
13	21853	4541,26	450,83	<LOD	399,03	649,51	2637,3
14	21615	4371,36	460,87	53,39	345,39	735,18	2661,3

Kde: hodnota < LOD znamená pod hladinou rozsahu přístroje.

tabulka č. 7 Hodnoty stopových prvků II. část

	Číslo filtru	Zn mg/kg	Sr mg/kg	Zr mg/kg	Mo mg/kg	Pb mg/kg
1	21626	690,99	33,26	57,91	87,82	64,87
2	21614	855,03	31,43	69,49	110,06	159,47
3	20028	13224,86	934,19	654,27	231,48	<LOD
4	21851	350,11	41,47	78,74	114,29	<LOD
5	21654	474,29	32,39	60,04	116,08	72,44
6	21852	809,17	34,1	79,09	159,79	133,92
7	21655	164,98	<LOD	56,65	118,35	<LOD
8	21617	781,83	38,92	62,9	102,66	93,48
9	22023	421,22	31,71	62,88	151,96	<LOD
10	22113	312,91	41,17	77,11	120,91	80,9
11	21613	440,24	36,91	66,51	92,53	<LOD
12	19891	18629,8	1359,23	63,52	<LOD	119,29
13	21853	345,9	34,18	59,12	170,01	<LOD
14	21615	548,12	36,68	94,94	99,15	74,41

Kde: hodnota < LOD znamená pod hladinou rozsahu přístroje.

tabulka č. 8 Hodnoty koeficientu korelace pro barvené parametry a prvky

	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Sr	Zr	Mo	Pb
L ₁	0,09	0,11	0,03	0,11	0,16	0,17	0,15	0,09	0,01	0,09	0,09
a ₁	0,01	0,01	0,23	0,00	0,05	0,13	0,00	0,23	0,04	0,23	0,23
b ₁	0,04	0,03	0,21	0,03	0,08	0,04	0,04	0,21	0,06	0,21	0,21

tabulka č. 9 Hodnoty koeficientu korelace pro elementární prvky s měřenými prvky

	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Sr	Zr	Mo	Pb
C	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,29	0,17	0,17	0,13	0,25	0,04
N	0,53	0,5	0,5	0,5	0,5	0,54	0,47	0,46	0,45	0,22	0,05
H	0,52	0,43	0,43	0,41	0,43	0,31	0,36	0,35	0,65	0,28	0,05

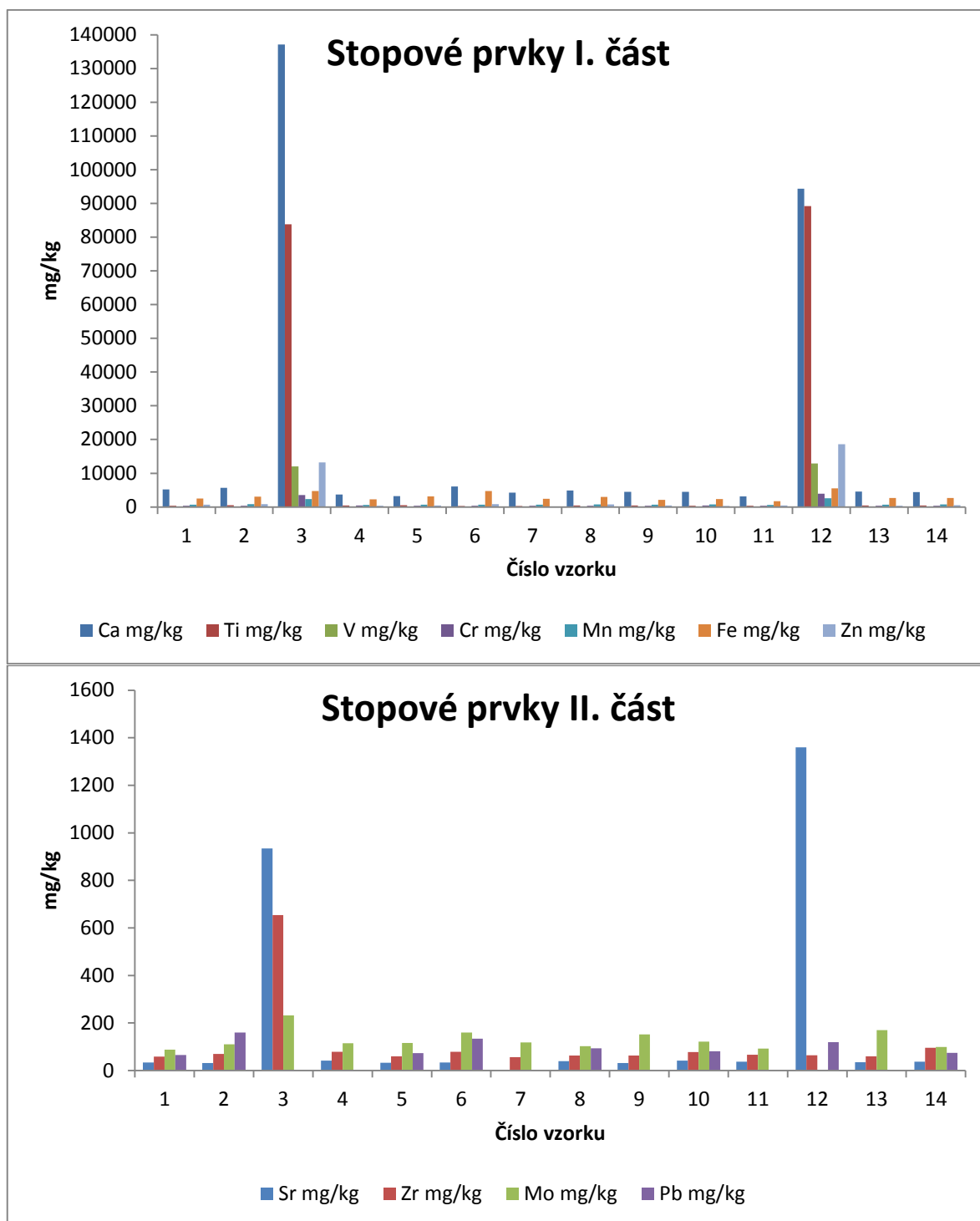
Pro uhlík a měřené prvky se korelační koeficienty pohybovaly v rozmezí hodnot $0,04 < r < 0,29$. U dusíku korelační koeficienty dosahovaly hodnot $0,5 < r < 0,54$. Ke kritické hodnotě se tedy blížil vztah mezi dusíkem a vápníkem ($r = 0,53$) a mezi dusíkem a železem ($r = 0,54$). Pro vodík a měřené prvky se korelační koeficienty pohybovaly v rozmezí hodnot $0,05 < r < 0,65$. Zde tedy lze nalézt kritické hodnoty některých koeficientů a mohou říci, že existuje mezi vodíkem a zirkoniem existuje určitá závislost, není ale významná jelikož $r = 0,65$.

tabulka č. 10 Hodnoty korelačního koeficientu mezi prvky

	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Sr	Zr	Mo	Pb
Ca	1										
Ti	0,97	1									
V	0,97	0,99	1								
Cr	0,96	0,99	0,02	1							
Mn	0,96	0,99	0,02	0,99	1						
Fe	0,75	0,79	0,08	0,79	0,81	1					
Zn	0,92	0,99	0,07	0,99	0,99	0,81	1				
Sr	0,92	0,99	0,09	0,99	0,99	0,80	0,99	1			
Zr	0,81	0,65	0,29	0,62	0,62	0,43	0,52	0,29	1		
Mo	0,15	0,06	0,26	0,09	0,09	0,03	0,20	0,26	0,63	1	
Pb	0,05	0,03	0,13	0,04	0,11	0,46	0,12	0,13	0,27	0,13	1

Značně významný vztah byl zjištěn pro vápník s prvky Ti, V, Cr, Mn, Zn, Sr ($0,92 < r < 0,97$), významný pro prvky Fe a Zr ($0,75 < r < 0,81$) a žádný vztah pro prvky Mo a Pb ($0,05 < r < 0,15$). Stejně vztahy jako u vápníku platí i pro titan, chrom a mangan, pouze pro Zr už neplatí významná závislost a korelační koeficienty dosahují jiných hodnot plynoucích z *tabulky č. 10*. Vanad má význačný vztah pouze s prvky Ca a Ti s ostatními prvky nebyla zjištěna žádná závislost. Železo má významný vztah s prvky Ca, Ti, Cr, Mn, Sr nevýznamné s prvky Zr, Mo, Pb. Ani pro zinek s prvky Zr, Mo, Pb nebyla zjištěna žádná závislost, rovněž to platí pro stroncium. Zirkonium má významnější vztah pouze s molybdenem, přesto není příliš značná, jelikož korelační koeficient $r = 0,63$, s ostatními prvky se, ale hodnota korelačního faktoru pohybuje v rozmezí $0,03 < r < 0,26$.

Pokud to shrnu tak, mezi vápníkem, titanem, chromem, manganem, železem a zinkem jsou významné vztahy a tyto prvky vykazují vysokou závislost. Ve vzorcích byly hmotnostně nejvíce zastoupeny prvky vápník, železo. Vápník je prvkem především přírodního původu, což potvrzují výsledky značných studií zabývajících se chemickým složením prachových částic, viz kapitola *Geochemické složení prachových částic na str. 17*. Železo je antropogenního původu, pocházející z částic na bázi Fe oxidů uvolněných z největší pravděpodobností z Acellor Mitallu. Ve vzorcích číslo 3 (filtr č. 20028) a číslo 12 (filtr č. 19891) byl obsah vápníku nejvyšší a oproti ostatním vzorkům se zde nacházelo velké množství titanu, vanadu a zinku (*obrázek č. 24*).



obrázek č. 24 Hmotnostní zastoupení prvků v mg/kg

8 Vývojové trendy v zátěži PM₁₀ v oblasti ostravsko - karvinské aglomerace

Ostravsko - karvinská aglomerace je bezpochyby oblastí nejvíce zatíženou suspendovanými částicemi v České republice. Každým rokem v zimních měsících dochází ke smogovým situacím, způsobeným především inverzí a nadměrným spalováním paliv v domácích topeništích. Letošní zima 2010/2011 nebyla výjimkou. Přestože město Ostrava nově od roku 2011 poskytuje v době smogu obyvatelům dopravu zdarma, dle mého názoru se tato akce má účinkem, lidé stejně dál jezdí autem a město zbytečně vynakládá peníze, místo aby je investovalo do lepších odlučovacích zařízení. To ale není předmětem mého zájmu. V této kapitole se budu věnovat vývoji měření suspendovaných částic v této oblasti, vývoji znečištění suspendovanými částicemi, jaký vliv mají meteorologické podmínky a jaké jsou používané metody k měření částic v rámci této oblasti.

Vliv na kvalitu ovzduší v ostravsko - karvinské aglomeraci mají kromě množství emisí tuhých znečišťujících látek, rozptylové a meteorologické podmínky, dále geomorfologická charakteristika území a rovněž sekundární znečištění suspendovanými částicemi PM₁₀ (vznikají v atmosféře přeměnou plynných sloučenin fyzikálně-chemickou reakcí). Stávající opatření v oblasti ochrany ovzduší nejsou dostatečně účinná, aby zajistila kvalitu ovzduší pod hodnotami platných imisních limitů. Situace je dlouhodobě řešena ministerstvem životního prostředí i samosprávami, k pozitivnímu zlepšení, však zatím nedošlo. V případě špatné kvality ovzduší na Ostravsku se jedná o dlouhodobý a částečně specifický problém. Je to dáno především vysokou koncentrací průmyslu na malé ploše v hustě zalidněném území, k dalším významným zdrojům znečišťování patří doprava a spalování fosilních paliv a biomasy v domácích topeništích. Významnou roli hraje také dálkový transport znečišťujících látek z blízké Katovické průmyslové oblasti v Polsku. Tuto situaci nelze řešit pouze omezujícími opatřeními v rámci norem životního prostředí. (www.mzp.cz)

Pokud je překročen dvacetí čtyř hodinový průměr koncentrace suspendovaných částic PM₁₀ (100 µg·m⁻³) je vyhlášen *signál upozornění*. *Signál regulace* následuje po překročení dvacetí čtyř hodinového průměru koncentrace suspendovaných částic PM₁₀ (150 µg·m⁻³). V ostravsko - karvinské průmyslové aglomeraci při překročení imisních limitů pro koncentraci PM₁₀ regulaci podle ústředního regulačního řádu podléhají stacionární zdroje v provozovnách ArcelorMittal Ostrava, a.s., závod 4 - Energetika; Arcelor Mittal

Ostrava, a.s., závod 12 - Vysoké pece; Dalkia Česká republika, a. s., elektrárna Třebovice, ČEZ, a. s., elektrárna Dětmarovice; ČEZ, a.s., Energetika Vítkovice (Vyhláška č. 373/2009 Sb.)

8.1 Měření suspendovaných částic v ostravsko - karvinské aglomeraci

Ostravsko - karvinská aglomerace patří k nejznečištěnějším oblastem v České republice. Měření koncentrace suspendovaných částic manuálními metodami (bez rozlišení jejich velikosti) bylo v této oblasti započato v sedmdesátých letech minulého století. Od první poloviny devadesátých let se budovaly automatizované měřicí stanice. Kontinuální měření koncentrace částic PM₁₀ v ostravsko - karvinské oblasti začalo roku 1995 a v roce 2003 se přidalo rutinní měření frakce PM_{2.5}. Znečištění této aglomerace suspendovanými částicemi PM_{2.5} je závažným problémem a roční je překračována výrazněji než roční imisní limit PM₁₀ (Blažek et al, 2008).

Limitní roční koncentrace suspendovaných částic frakce PM₁₀ byla do roku 2001 překračována pouze na stanici Ostrava - Fifejdy od roku 2001 je na většině lokalit Ostravsko - Karvinska soustavně překračován nejen roční imisní limit, ale zejména denní imisní limit, překračující i několikanásobek povoleného počtu dní s překročením (35 dní za rok), viz **tabulka č. 11**. V období let 2001 až 2006 byl na ostravských stanicích počet dnů s překročením limitní koncentrace každoročně převážně více než dvojnásobný oproti povolené hodnotě. Nejčastěji k překročení dochází na těchto stanicích: Ostrava - Bartovice, Mariánské Hory, Přívoz; Český Těšín; Bohumín a Havířov. Nejvyšší koncentrace jsou na všech jmenovaných lokalitách měřeny v zimních měsících a nejnižší pak v letních, což souvisí se zhoršenými rozptylovými podmínkami v zimě (Blažek et al, 2008; Hapala et al, 2009).

tabulka č. 11 Počet dnů s koncentrací PM₁₀ vyšší než denní limit

Rok	Ostrava-Bártovice	Ostrava-Fifejdy	Ostrava-Českokobratrská	Ostrava-Poruba	Ostrava-Přívoz	Ostrava-Mariánské hory	Ostrava-Zábřeh	Bohumín	Český Těšín	Havířov	Karviná	Orlová	Věrnovice
2000		104			75		47	213	91	65	54	105	93
2001		91			128		107	223	124	92	100	140	186
2002		117			151		99	142	122	90	92	112	219
2003	161	158		76	166		144	178	213	208	156	138	169
2004	171	102		71	146	194	106	177	170	168	106		103
2005	190	117	144	99	160	177	120	159	170	155	149	162	126
2006	187	112	144	64	149	113	92	169	186	135	145	141	143
2007	202	90	98	47	116	87	80	129	121	95	104	93	112
2008	109	67	81	45	102	89	61	110	105	73	87	87	103
2009	113	91	98	59	111	68	89	136	118	100	104	106	124
2010	148	126	100	79	119	77	110	165	123	114	132	117	147

Kde: hodnoty vyšší než ročně povolených 35 překročení denního imisního limitu 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, hodnoty vyšší než 105 (trojnásobek povoleného počtu) a než 175 (pětinásobek povoleného počtu)

tabulka č. 12 Maximální denní koncentrace PM₁₀ v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Rok	Ostrava-Bártovice	Ostrava-Fifejdy	Ostrava-Českokobratrská	Ostrava-Poruba	Ostrava-Přívoz	Ostrava-Mariánské hory	Ostrava-Zábřeh	Bohumín	Český Těšín	Havířov	Karviná	Orlová	Věrnovice
2000		170			103		127	216	166	167	135	160	176
2001		313			295		247	404	335	263	246	298	563
2002		355			300		181	320	412	260	428	265	545
2003	230	300		231	236		251	295	219	239	331	287	419
2004	206	252		200	258	241	261	285	246	324	302	229	289
2005	319	347	294	232	375	276	358	428	429	222	334	401	434
2006	326	275	270	211	347	213	295	676	457	412	572	619	742
2007	197	171	180	145	180	216	181	241	180	177	219	190	291
2008	180	188	231	146	211	156	190	368	215	244	226	262	394
2009	180	208	224	163	241	126	213	310	221	228	237	179	298
2010	384	456	268	424	461	334	552	455	533	534	417	405	568

Kde: hodnoty vyšší než 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, hodnoty vyšší než 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a hodnoty než 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tabulky byly zpracovány podle: tabelárních ročenek 2000 - 2010 dostupných na http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/tab_roc_CZ.html

Srovnání roku 2006 a 2010

Pokud porovnáme data v **tabulce č. 12**, lze jednoznačně říci, že v roce 2006 byl povolený imisní limit pro částice PM₁₀ na stanicích v Karvinsku překročen více než osmkrát a ve Věřňovicích v roce dokonce čtrnáctkrát. Během těchto epizod nebyly splněny podmínky pro vydání signálu upozornění ani regulace ve smyslu tehdejší platné legislativy (Vyhlášky 553/2002 Sb., tj. podle 1 hodinových koncentrací SO₂ a NO₂). Podle současné platné legislativy (Vyhláška č. 373/2009 Sb., kterou se mění vyhláška 553/2002 Sb.) by však byly splněny podmínky pro vydání signálu upozornění i regulace podle dvaceti čtyř hodinových koncentrací PM₁₀. Podobná situace byla i v roce 2010. Kdy imisní limit pro koncentraci PM₁₀ na ostravsko - karvinských stanicích byla překročena opět až osmkrát. Ve Věřňovicích byl limit překročen jedenáctkrát, hodnota z roku 2006 tedy nebyla překročena. Situace byla špatná, protože v oblasti panovaly špatné rozptylové podmínky, související s rozsáhlou oblastí vysokého tlaku a nízkými teplotami vzduchu. V důsledku čehož dvaceti čtyř hodinové průměrné koncentrace suspendovaných částic PM₁₀ souvisle po několik dnů vícenásobně překračovaly hodnotu denního imisního limitu. Zvýšení koncentrací částic PM₁₀ během tohoto období bylo zaznamenáno i v jiných oblastech České republiky (Černíkovský et al., 2010).

8.2 Vývoj znečištění***70. a 80. léta 20. století***

Ostravsko - Karvinsko v sedmdesátých a osmdesátých letech dosahuje vrcholu těžkého průmyslu v tehdejší Československé republice. Technologie však v té době produkovaly, značné množství prachových částic a na životní prostředí a život obyvatel byl brán pouze minimální ohled. Průměrné měsíční koncentrace celkových suspendovaných částic (TSP, *total solid particles*) v těchto letech na Ostravsku v zimních měsících překračovaly hodnotu 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, nejnižší měsíční koncentrace v průběhu roku neklesly pod 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V těchto letech byla úroveň znečištění ovzduší TSP vysoká. Počátek sedmdesátých let byl charakteristický pozvolným růstem koncentrací TSP s vrcholem kolem roku 1975, od tohoto roku pak dochází k mírnému poklesu až do osmdesátých let. V polovině osmdesátých let jsou pak v ostravsko - karvinské oblasti zaznamenány nejvyšší koncentrace (Blažek et al, 2008).

90. léta 20. století

Vznikem samostatné České republiky dochází k legislativním opatřením vedoucím, ze zlepšení stavu ovzduší a stát masivně investoval do odlučovacích zařízení převážně na Ostravsko - Karvinsku. Zároveň byla utlumená průmyslová výroba a těžba černého uhlí, která byla v Ostravě ukončena roku 1994. Tyto skutečnosti společně s charakterem meteorologických podmínek, měli za následek snížení koncentrace suspendovaných částic. Během zimy 1993 - 1994 byly naměřeny průměrné koncentrace TSP 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Přestože byly přijaty opatření ke snížení emisí tuhých znečišťujících látek, tak ke konci devadesátých let, především v zimních měsících přelomu let 1995 - 1996 a 1996 - 1997 byla průměrná měsíční koncentrace TSP 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v důsledku nepříznivých meteorologických podmínek rozptylu. Celkově v tomto období nejnižší průměrné koncentrace TSP klesaly pod 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Blažek et al, 2008).

Začátek 21. století

Po roce 2000 dochází k zastavení klesajícího trendu a stagnaci koncentrací suspendovaných částic v ovzduší. Na Karvinsku se celková úroveň znečištění ovzduší suspendovanými částicemi oproti devadesátým létům dvacátého století mírně zvýšila. V chladné polovině roku v důsledku nepříznivých rozptylových podmínek trend znečištění suspendovanými částicemi rostoucí. Jako možná příčina tohoto stavu bývá označován nový rozmach průmyslové aktivity v ostravsko - karvinské průmyslové aglomeraci, zvyšování intenzity automobilové dopravy a návrat části obyvatel k topení pevnými palivy v lokálních topeništích v důsledku zvyšování cen zemního plynu a elektrické energie, společně z méně příznivými meteorologickými podmínkami pro rozptyl znečišťujících látek v ovzduší (Blažek et al, 2008).

8.3 Analýza suspendovaných částic frakce PM₁₀ v Ostravě

Výsledky modelování pro roky 2003 až 2007 na území města Ostravy ukazují, že zhoršená imisní situace je způsobena převážně kombinací vlivu průmyslových zdrojů, dopravy a lokálních topenišť. Jedná se především o průmyslové zdroje ve významných průmyslových areálech (zdroje v areálech společností Arcelor Mittal Ostrava a.s., OKD, OKK a.s. (Koksovny Svoboda a Jan Šverma), Dalkia Česká republika, a.s., a zdroje na území Hulváků a Vítkovic). V centru města (okolí ulice Českobratrské) a okolo

frekventovaných komunikací a křižovatek (ulice Bohumínská, Hlučínská, Mariánskohorská, 28. října, Místecká, Frýdecká, Českobratrská a jejich křižovatky, zejména Sad Boženy Němcové, Nová Ves - Vodárna, 17. listopadu apod.) a v západní části města (Poruba a okolní městské části), se výrazně projevuje vliv neprůmyslových zdrojů (převažují až z 85 %). Vliv automobilové dopravy z hlediska produkce suspendovaných částic na území města Ostravy má vzestupný ráz.

8.3.1 Metody používané k měření částic ostravsko - karvinské aglomeraci

Měření suspendovaných částic v ostravsko - karvinské aglomeraci probíhá dvěma základními způsoby a to na manuálních a automatických měřicích stanicích. Na manuálních stanicích se vzorek odebírá spojitou filtrací venkovního ovzduší přes filtrační materiál (membránové filtry z derivátů celulózy či teflonů, nebo na filtrech ze skleněných vláken). Zachycené množství částic, se pak stanovuje gravimetricky, rozdílem hmotností filtru před a po expozici. Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ). Na automatických měřicích stanicích, provozovaných ČHMÚ se na Ostravsko - Karvinsku používá radiometrická metoda, která je založená na absorpci beta záření ve vzorku zachyceném na filtračním materiálu. Rozdílem absorpce beta záření mezi exponovaným a neexponovaným filtračním materiálem, jenž je úměrný hmotnosti zachycených částic aerosolu, je vypočítán údaj o koncentraci prachových částic. Zdravotní ústav Ostrava k měření prachových částic v městských částech Mariánské Hory a Bartovice využívá oscilační mikrováhy THEOM. (Blažek et al, 2008).

Přístrojové vybavení

V současnosti jsou pro měření suspendovaných částic provozovaných ČHMÚ na Ostravsko - Karvinsku používány vzorkovače Seven Leckel MVS6 (a) a Thermo EMS Andersen FH95 KF (b), s každodenní manuální výměnou filtrů a sekvenční vzorkovače Seven Leckel SEQ 47/50(c), MCZ PNS-LVS 16 (d) a HVS Digitel DHA-80 (e), viz **obrázek č. 25**. Na automatizovaných měřicích stanicích se k měření používají automatické analyzátory Thermo EMS Andersen FH62 I-R (Blažek et al, 2008).

Nově ČHMÚ pořídil spektrometr k určení aerodynamických velikostí a množství částic PM v ovzduší od firmy GRIM. Jak jsem zjistil, tak ČHMÚ pobočka Ostrava, připravuje projekt, kdy se kromě standartního měření částic PM₁₀ a PM_{2,5} budou měřit v nejvíce

exponovaných oblastech, také částice submikronové (PM₁ a PM_{0,1}), projekt, je však zatím ve fázi příprav.

Zdravotní ústav Ostrava zajišťující měření znečišťujících látek v ovzduší v městských částech Ostrava - Bartovice a Ostrava - Mariánské hory, měří i koncentrace těžkých kovů vázaných v suspendovaných prachových částicích metodou rentgenové fluorescence.



obrázek č. 25 Vzorkovače PM provozované ČHMÚ na manuálních měřicích stanicích
zdroj: Blažek et al, 2008

8.4 Závislost koncentrací PM₁₀ na meteorologických podmínkách rozptylu

Vliv na znečištění ovzduší v daném místě a čase mají kromě polohy místa vzhledem k rozložení zdrojů emisí bezesporu meteorologické podmínky rozptylu. Z tohoto důvodu byla v závislosti na úrovni znečištění ovzduší PM₁₀ na Ostravsko - Karvinsku vyšetřována synoptická situace a zvolené meteorologické charakteristiky (Blažek et al, 2008).

Získané výsledky prokázaly výrazně vyšší úroveň znečištění ovzduší částicemi frakce PM₁₀ v anticyklonálních situacích zejména v chladné polovině roku, nejhorší stav je hodnocen při jihovýchodní a východní anticyklonální situaci. Zimní měsíce a chladná polovina roku je ovlivněná také průměrnou rychlostí větru a minimální teplotou vzduchu. V teplé polovině roku, pak jižní anticyklonální situace způsobuje nejvyšší úroveň znečištění ovzduší, ale zároveň atmosférické srážky v této teplé polovině roku snižují koncentraci PM₁₀ (Blažek et al, 2008).

V teplé polovině roku není závislost úrovně znečištění ovzduší na meteorologických podmínkách rozptylu tak zřejmá a jednoznačná jako u chladné poloviny. Průměrné měsíční koncentrace PM₁₀ statisticky významně klesají s rostoucí teplotou vzduchu a s rostoucími úhrny srážek. Naopak v chladné polovině roku statisticky významně závisí velikost průměrné koncentrace PM₁₀ především na průměrných hodnotách rychlosti proudění, četnosti dnů s prouděním z jihozápadního nebo severovýchodního kvadrantu, na průměrných hodnotách teplotního gradientu a na počtu dnů s bezvětřím. Nejvyšší úroveň znečištění ovzduší je pro PM₁₀ ve dnech s prouděním ze severovýchodního kvadrantu na stanici Bohumín. To potvrzuje, že úroveň znečištění ovzduší je na Ostravsku v cca 10 % dnů výrazně ovlivňována zdroji emisí ze sousedního Polska. (Hapala et al, 2009).

8.5 Projekt Air Silesia

Projekt zaměřený na spolupráci vytvoření prvního informačního systému o kvalitě ovzduší v moravskoslezském česko-polském regionu. Monitoring v ostravsko - karvinské aglomeraci ukazuje potřebu širšího pohledu, kterého lze dosáhnout spoluprací s polskou stranou v oblasti monitoringu působení zdrojů znečištění na českou oblast, či působení českých znečišťujících zdrojů na stranu polskou. Tím může dojít k zefektivnění monitoringu a následné spolupráce a přesnější aplikace opatření na zkvalitnění krátkodobého i dlouhodobého stavu ovzduší. Monitoring bude zajištěn sítí skládající se z 24 bodů, dvanáct na každé straně. V rámci projektu se naskytne podmínky pro spolupráci jak environmentálního hlediska znečištění, tak vlivu meteorologických projevů na kvalitu ovzduší, nebo vytváření přesnějších modelů chování vývoje znečištění ovzduší, z čehož budou mít užitek občané i orgány statní zprávy, které nyní budou mít ucelenější data ke konkrétním krokům (www.air-silesia.eu).

Diskuze

Je důležité, aby prachové částice byly kontrolovány již u samotného zdroje. K tomu slouží zavedené metody pro měření emisí těchto částic. Obvykle se měří jako tuhé znečišťující látky, bez rozlišení velikostních frakcí. Metody měření emisí částic PM₁₀ vychází především z metody 5 od US EPA, tato metoda se používá i v české republice a jako normovaná metoda ČSN ISO 9096. Nejjednodušší metodou je metoda gravimetrická podle normy ČSN 834611, která je zároveň metodou referenční. Pokud máme tedy podezření, že výsledky z jiných metod nejsou správné, musí se použít pro ověření tato metoda. Metoda fotometrická a radiometrická jsou zavedeny v České republice již od devadesátých let minulého století. V současnosti se nejvíce využívají manuální gravimetrické metody podle normy ČSN ISO 9096 a ČSN EN 13284-1. Významnou metodou je taky aparatura VAPS, která se v praxi osvědčila a umožňuje nám nejen odběr prachových částic frakce PM₁₀ ale i PM_{2,5} a následná analýza filtru umožňuje zjistit například morfologii nebo složení částic, stanovení těžkých kovů fixovaných na granulometrickou frakci částic, stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků atd.

Daleko zajímavější mi ale přišly metody pro stanovení částic PM₁₀ ve volném ovzduší. Opět referenční metodou je manuální gravimetrická metoda, která se využívá především na manuálních stanicích. Nejběžnější metodou pro monitoring imisí PM₁₀ v ovzduší je radiometrická metoda. Vycházejí ze dvou metod od americké EPA a to Andersenovy a THERMO. Princip metod je téměř totožný liší se však beta zářičem (který je zdrojem beta záření) a průtokovou rychlostí. Metoda THERMO používá jako zdroj beta záření uhlík ¹⁴C a Andersenova metoda krypton ⁸⁵Kr. Radiometrická metoda má značné výhody, je nenáročná a dobře fungující. Já osobně bych preferoval metodu oscilačních mikrovah TEOM, jelikož je to metoda přesnější, problém je ale s náchylností na vibrace. Tato metoda se v rámci monitorovací sítě provozované ČHMI příliš nevyužívá. Významné je rovněž vysokoprůtokové odběrové zařízení high-volume pro odběr thorakální frakce aerosolových částic. Dle mého názoru je monitorování prachových částic těmito metodami dostatečné a přesné. Jednoduchou metodou, jak zjistit přítomnost prachových částic na filtru je vizuální metoda Black smoke. Je to rychlá, nenáročná a levná metoda, kterou lze zjistit rychle, zda jsou v dané lokalitě přítomné prachové částice.

Jako nové indikační metody jsem uvedl black carbon emitovaný spalováním fosilních paliv a biomasy, měřený pomocí aethlometru. Významná mi přišla i indikace polycyklických aromatických uhlovodíků pomocí přístroje EcoChem PAS 2000CE. Protože PAH se na částice frakce vážou významně a mnoho z nich je karcinogenních, nebo je u nich podezření na karcinogenitu, proto mi přijde důležité kontrolovat obsah PAH v těchto částích a jednoduše je určíme právě tímto přístrojem. Jako poslední jsem uvedl spektrometr pro měření aerodynamického průměru částic. Nelze jim měřit chemické složení, ale na druhou stranu přesně stanoví množství a velikost PM částic včetně submikronových, což je důležité pro určení chování částic ve vzduchu. Existují i další přístroje a metody, kterými můžeme určovat částice PM, touto tematikou bych se rád zabýval i nadále a pokračoval v diplomové práci.

Geochemické složení prachových částic, konkrétně částic frakce PM₁₀ je dle mého názoru méně nebezpečné než chemické složení PM_{2.5}. Nejen že, jsou z velké části tvořeny uhlíkem, ale dále prvky přírodního původu jako je vápník a železo, které nejsou pro lidský organismus nebezpečné. To ostatně prokázala i má analýza provedená na 14 vzorcích filtrů, které byly odebrány z lokality Ostrava - Přívoz. V této analýze se jako dominantní prvek jevil opravdu uhlík, na který byl významně vázán dusík. Dalšími významnými prvky, jež měly značné zastoupení ve vzorcích, byly vápník a železo. Mezi vápníkem a dalšími prvky jako je titan, mangan, chrom a zinek a stroncium. Žádná závislost nebyla zjištěna pro prvky zirkonium, molybden a olovo, jež byly společně s ostatními prvky určeny mobilní RTG- fluorescenci Innov X. Přesto však nelze opomíjet fakt, že se na částice PM₁₀ váží pro lidský organismus škodlivé toxické těžké kovy a PAH. Z těchto důvodů je nutné kontrolovat prachové částice v ovzduší a to je i důvod, proč by jejich koncentrace měla překračovat stanovené zákonné limity. Měření závislosti barevných parametrů a elementárních prvků neprokázalo, žádnou závislost a nemožnost využití této metody k jednoduché identifikaci. Provedl jsem však i závislost elementárních prvků mezi sebou a měřením byl vyhodnocen významný vztah mezi uhlíkem a dusíkem. U filtrů hnědošedé a šedé barvy byla závislost vyšší než u filtrů černé barvy. To je způsobeno tím, že filtry černé barvy reprezentovali pouze čtyři vzorky oproti deseti vzorkům filtrů hnědošedé a šedé barvy. Další již méně významnou závislost jsem zjistil u dusíku a vodíku, ale pouze pro částí, jež obsahovaly zvlášť filtry černé barvy a zvlášť filtry hnědošedé a šedé barvy. Jelikož pro celý soubor dat se závislost mezi dusíkem a vodíkem

neprokázala. Pro uhlík a vodík jsem nenalezl žádnou závislost ani u celého souboru dat, ani u rozdělených částí, kdy první obsahovala filtry černé barvy a druhá hnědošedé až šedé. Pro filtry černé barvy platí, že s rostoucí hodnotou uhlíku, klesá hodnota vodíku ve vzorku, to však neplatí pro filtr č. 21614, který byl sice černé barvy, ale obsah uhlíku dosahuje pouze hodnoty 2,942 %.

V posledním bodě bych se vyjádřil k znečištění ovzduší prachovými částicemi v ostravsko - karvinské aglomeraci. Tato aglomerace je specifická tím, že na relativně malé ploše je velká koncentrace průmyslových podniků, značné zatížení dopravou a v neposlední řadě zatížení ovzduší TZL vytápěním z malých stacionárních zdrojů z domácností. Tyto tři faktory nejvíce přispívají ke znečištění ovzduší v této aglomeraci. Hlavní problém vidím, především v tom, že nejsou dodržovány imisní limity pro tyto částice a že během roku jsou mnohonásobně překročeny oproti zákonnému limitu. Proto je nutné zpřísnit legislativu, nebo zvýšit pokuty, ale nejen pro průmyslové podniky, ale především pak zavést legislativní opatření a pokuty pro domácnosti. Protože podle mého názoru se postoj lidí k životnímu prostředí během několika let nezmění a stát by měl zasáhnout, i když to znamená porušení ústavy a nabeuržení soukromí lidí, jiná možnost podle mě není možná. Další chybou státu je, že lidé místo vytápění plynem používají kotle na spalování fosilních paliv a biomasy, které emitují značné množství prachových částic. Samozřejmě nelze ovlivnit vývoj cen plynů, ale pokud bude domácnost vytápěná zemním plynem, měla by pro ni existovat výjimka o snížení ceny, kterou by stát garantoval aspoň na dobu deseti let. Tedy nevidím konkrétní chybu jen ve státu, opravdu je to o uvědomělosti každého občana a to je hlavní problém. Stát může právo domáhat zákonem a je to určitý krok ke změně, i když na druhou stranu limity v některých městských částech je limit pro PM₁₀ překročen více než 150 dní v roce a pokuty nejsou ukládané žádné, tudíž nevím, zda by mé řešení zpřísnění legislativy mělo smysl.

Závěr

Hlavním cílem mé bakalářské práce bylo seznámení se s metodami měření částic PM₁₀ v emisích a imisích, ale i novými indikačními metodami v oblasti poletavého prachu. Tyto metody se neustále vyvíjejí a objevují se další postupy a přístroje pro měření frakcí nejen PM₁₀, ale i PM_{2,5}. Je to důležité, protože tyto částice představují pro lidský organismus riziko a pokud bude jejich identifikace, ať už v emisích či volném ovzduší, jednodušší a přesnější, umožní nám to lepší monitoring a pochopení chování těchto částic. Dalším neméně významným cílem bylo zjištění geochemického složení a proces vzniku prachových částic. Vycházel jsem z četných studií provedených v mnoha oblastech světa, abych zjistil, kterými chemickými sloučeninami jsou prachové částice tvořeny, a poté následný vliv na lidský organismus a ekosystémy. Zdroje pro rešeršní část jsem čerpal, především, ze zahraničních zdrojů, jelikož se problematikou prachových částic zabývají podrobněji než výzkum v České republice. V praktické části své bakalářské práce jsem se věnoval zjištění, zda lze mobilním spektrofotometrem jednoduše indikovat uhlík v částicích PM₁₀ (ověřit vztah mezi vyjádřením barvy a množstvím uhlíku (TOC) zachyceném na filtru). Došel jsem však k závěru, že tato metoda není vhodná, jelikož neexistuje žádná závislost mezi barevnými parametry a uhlíkem. Také jsem rentgenovou fluorescenci Inov X zjistil obsah stopových prvků a určil mezi těmito prvky závislost. Tyto měření byly provedeny v návaznosti na vyhodnocení problematiky prachových částic v ostravsko - karvinské aglomeraci.

Seznam literatury

1. ADAMEC, V. et al. *Morfologie, chemická a toxikologická charakteristika pouličního prachu a suspendovaných prachových částic, včetně určení zdrojů původu: Závěrečná zpráva rok 2010*. 2010. 97 s. SP/1a3/55/08.
2. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*, Volume I, Second External Review Draft, National Centre for Environmental Assessment-RTP Division, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2001, 632 s.
3. *Air silesia* [online]. 2010 [cit. 2011-04-05]. Popis Projektu. Dostupné z WWW: <http://www.air-silesia.eu/cz/a763/Popis_Projektu.html>.
4. ALCORN, S. H.; WITTIG, B. *Standard operating procedure for routine operation of the andersen instruments aethalometer for measurement of black carbon concentrations in CRPAQS*. Petaluma: Sonoma Technology, 2000. 44 s. STI-999214.
5. ARTÍÑANO, B. et al. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *Science of The Total Environment*. December 2004, Volumes 334-335, s. 111-123.
6. BACHMANN, J. *Black Carbon: A Science/Policy Primer*. : Pew center on global climate change, 2009. 47 s.
7. *BAS* [online]. c 2011 [cit. 2011-04-10]. Bestseller - spektrometr a ruční analyzátor ALPHA. Dostupné z WWW: <<http://www.bas.cz/innov-x-systems/alpha.php>>.
8. BLAŽEK, Z. et al. *Znečištění ovzduší suspendovanými částicemi v oblasti Ostravsko-Karvinska*. Vyd. 1. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2008. 75 s. ISBN 978-80-86690-53-7.
9. BRANIŠ, M.; HŮNOVÁ, I. et al. *Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší*. vyd. 1. Praha: Karolinum, 2009. 351 s. ISBN 978-80-246-1598-1.
10. BUREŠ, V. *Závěrečná zpráva k části dílčího úkolu 02 projektu: Experimentální ověření a vyhodnocení postupu pro stanovení částic PM₁₀ a PM_{2,5} v emisích*. Praha: ČHMÚ, 2003. 12 s. VaV 740/03/01.

11. *CEIP* [online]. 2011 [cit. 2011-03-11]. CLRTAP Inventory Submissions 2010. Dostupné z WWW: <<http://www.ceip.at/submissions-under-clrtap/2010-submissions/>>.
12. Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.
13. ČERNIKOVSKÝ, L.; VOLNÝ, R.; OSTROŽNÍK, T.. *Nepríznivá imisní situace v Moravskoslezském a Olomouckém kraji v lednu 2010*. Ostrava: Český hydrometeorologický ústav, 2010. 17 s.
14. ČSN 83 4611. *Ochrana ovzduší. Měření tuhých emisí ze zdrojů znečišťování ovzduší*. Praha : ÚNM, 1982. 16 s.
15. ČSN 83 5611. *Ochrana ovzduší. Měření imisí polétavého prachu gravimetrickou metodou*. Praha : ÚNM , 1984 . 8 s.
16. ČSN EN 13284-1 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení nízkých hmotnostních koncentrací prach –Manuální gravimetrická metoda*, ČNI Praha 2002.
17. ČSN ISO 9096 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace a hmotnostního toku tuhých částic v potrubí – Manuální gravimetrická metoda*, Praha: ČNI 1998, 40 s.
18. DOHÁNYOSOVÁ, P, et al. *Výkladový slovník aerosolových termínů*. Praha Česká aerosolová společnost, 2007. 24 s.
19. *EcoChem Analytics* [online]. c2001 - 2011 [cit. 2011-02-17]. Compact Real-Time Monitor for Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Dostupné z WWW: <<http://www.ecochem.biz/PAH/PAS2000CE.htm>>.
20. *Ecotech : Word class environmental monitoring* [online]. c 2011 [cit. 2011-03-20]. High Volume Air Sampler. Dostupné z WWW: <<http://ecotech.com/particulates/high-volume-air-sampler>>.
21. *EnviWeb* [online]. c2003 - 2010 [cit. 2011-03-13]. Výkladový slovník environmentálních výrazů. Dostupné z WWW: <<http://www.enviweb.cz/eslovník/109>>. ISSN 1803-6686.
22. *EPA* [online]. 2010 [cit. 2010-11-10]. Particulate Matter. Dostupné z WWW: <<http://www.epa.gov/pm/basic.html>>.
23. *European environment agency* [online]. 2010 [cit. 2011-04-01]. Emissions of primary particles and secondary particulate matter precursors (CSI 003) -

- Assessment published Oct 2010. Dostupné z WWW: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emissions-of-primary-particles-and-5/assessment#toc-0>>.
24. FIALA, J.; MACHÁLEK, P.; FARA, M.. *Integrované hodnocení a řízení kvality ovzduší v návaznosti na dceřiné směrnice týkající se TK, PAHs, PM₁₀ a benzenu: Emise tuhých znečišťujících látek*. Praha: ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV, 2003. 96 s.
 25. FOSTER-EVANS, M. CH. *Characterization and Formation of Particulate Nitrate in a Coastal Area*. Florida, 2003. 236 s. Dissertation submitted. College of Arts and Sciences University of South Florida, Department of Chemistry.
 26. FULLER, G.; TREMPER, A.; GREEN, D. *Chemical Speciation of PM₁₀ at LEZ Supersites*. London King's College London, 2009. 59 s.
 27. HANSEN, A.D.A. *Magee Scientific : The Aethalometer*. Berkeley: Magee Scientific Company, 2005. 210 s.
 28. Hapala P. et al. (2009): Analýza kvality ovzduší na území města Ostravy a legislativa v ochraně ovzduší. ZUOVA Ostrava. Ochrana ovzduší
 29. *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide: Report on a WHO Working Group*. Bonn: 2003. 98 s.
 30. HENDRICKS, J. et al. Simulating the global atmospheric black carbon cycle: a revisit to the contribution of aircraft emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2004, 4, s. 3485–3533.
 31. HERRERA, J.; RODRIGUEZ, S.; BAEZ, A.P. Chemical Composition and Sources of PM₁₀ Particulate Matter Collected in San José, Costa Rica. *The Open Atmospheric Science Journal*, 2009, 3, s. 124-130.
 32. HNILICOVÁ, H. *ČHMI : Emise PM₁₀ a jejich zdroje*. 2008.
 33. HORÁK, J.; HNILICOVÁ, H.; BRANC, M. *Energie z biomasy X. – odborný seminář: Emise jemných částic prachu při spalování tuhých paliv v malých spalovacích zařízeních*. Brno, 2009, 6 s.
 34. *Integrated Science Assessment for Particulate Matter, Second External Review Draft*, National Centre for Environmental Assessment-RTP Division, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2009, 1458 s.

35. IRZ [online]. 2007 [cit. 2010-11-10]. Látka: Poletavý prach (PM₁₀). Dostupné z WWW: <<http://irz.cz/irz/new/node/85>>
36. IRZ [online]. 2010 [cit. 2010-11-11]. Polétavý prach (PM₁₀). Dostupné z WWW: <http://irz.cz/repository/latky/poletavy_prach.pdf>.
37. JALANI, N. H.; CHOI, P.; DATTA, R. TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. June 2004, 254, s. 31–38.
38. JUCHELKOVÁ, D.; RACLAVSKÁ, H.; RACLAVSKÝ, K. *Application of color measurements for estimation of composition of ash formed by fluidized-bed combustion*. In: 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds. Werther J, Nowak W, Wirth KE, Hartge EU, editors. Hamburg, 2008. p. 518 - 524.
39. KALIČINSKÁ, J. *Monitorování životního prostředí*. vyd. 1. Ostrava: Pavel Klouda, 2006. 88 s. ISBN 80-86369-13-7.
40. KEDER, J. et al. Zlepšení metod hodnocení znečištění ovzduší částicemi PM₁₀ na území České republiky. *Ochrana ovzduší*. 2009, 2, s. 3-9
41. KUMAR, A. U. W. *Characterisation of suluble components and PAH in PM₁₀ : Atmospheric particulate matter in Brisbane*. Queensland univetrstity of technology, 2008. 158 s.
42. KUOKKA, S. et al.: Chemical composition of atmospheric aerosols between Moscow and Vladivostok. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2007, 7, 7473-7508
43. KURFÜRST, J. *Kompendium ochrany kvality ovzduší*. 1. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitring s.r.o., 2008. 407 s. ISBN 978-80-86832-38-8.
44. KURFÜRST, J.. *Klasifikace ochrany ovzduší: Podnik a životní prostředí*. RAAB: 1998.
45. *M15 Monitoring PM₁₀ and PM_{2.5} : Technical Guidance Note*.: Environment Agency, 2006. 16 s.
46. MAČALA, J; SMRŽ, V. Výukový program: Environmentální vzdělávání *Modul 5: Ochrana ovzduší*. 56 str.
47. *Magee Scientific* [online]. 2010 [cit. 2011-02-12]. Product Specifications: Aethalometer® Portable Aethalometer Model AE42. Dostupné z WWW:

- <http://mageesci.com/products/spec-sheets/AE42_specSheet_oct2010_rev02_web.pdf>.
48. *Magee Scientific* [online]. 2010 [cit. 2011-02-13]. Product Specifications: Aethalometer® SootScan™ Model OT21 Transmissometer. Dostupné z WWW: <http://mageesci.com/products/spec-sheets/OT21_specSheet_oct2010_rev03_web.pdf>.
 49. MARTUZZI, M., et al. *Health impact of pm10 and ozone in 13 italian cities*. Copenhagen : WHO, 2006. 147 s.
 50. Metodické pokyny a návody. In *Věstník ministerstva životního prostředí*. 2003, ročník 8, částka 4, s. 1-6.
 51. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. 2010 [cit. 2011-03-02]. Zpráva o způsobech řešení nevhodné situace z hlediska životního prostředí v Moravskoslezském kraji včetně konkretizace opatření. Dostupné z WWW: <[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zneistení_ovzduší_moravskoslezsky_kraj/\\$FILE/OVV-1_Zprava_MSK-20100517.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zneistení_ovzduší_moravskoslezsky_kraj/$FILE/OVV-1_Zprava_MSK-20100517.pdf)>.
 52. Nařízení vlády č. 597/2006 ze dne 12. prosince 2006 o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší.
 53. OBCHODEK, T., KOLONIČNÝ, J., BRANC, M. *Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu*. VŠB-TU Ostrava, Výzkumné energetické centrum, Ostrava 2007, ISBN978-80-248-1595-4
 54. *Particulate matter (PM_{2.5}) Speciation guidance Document*, Monitoring and Quality Assurance Group Emissions, Monitoring, and Analysis Division Office of Air Quality Planning and Standards Research, US Environmental Protection Agency, Triangle Park, NCNC, 1998, 97 s.
 55. PRETEL, J. *Předpoklady výskytu zvýšené sekundární prašnosti*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2001. 26 s.
 56. PUKLOVÁ, V. *Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva České republiky ve vztahu k: Souhrnná zpráva za rok 2009*. Praha: Státní zdravotní ústav, 2010. 94 s. ISBN 80-7071-312-9.
 57. PUTAUD, J-P. et al. A European aerosol phenomenology - 2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*. May 2004, vol. 38, issue 16, s. 2579-2595 .

58. PUTAUD, J-P. et al. A European aerosol phenomenology - 3 : Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe . *Atmospheric Environment*. March 2010, vol. 44, issue 10, s. 1308-1320 .
59. Puxbaum H. et al. (2004): A dual site study of Pm_{2.5} and Pm₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*, 38, 3949-3958
60. RACLAVSKÁ, H.; RACLAVSKÝ, K.; MATÝSEK, D. Colour measurement as a proxy method for estimation of changes in phase and chemical composition of fly ash formed by combustion of coal. *Fuel*. November 2009, vol. 88, 11, s. 2247-2254
61. RUPPRECHT, E. et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Compendium Method IO-1.3 DETERMINATION OF PM₁₀ IN AMBIENT AIR USING A CONTINUOUS RUPPRECHT AND PATASHNICK (R&P) TEOM® PARTICLE MONITOR*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 47 s. EPA/625/R-96/010a
62. RUPPRECHT, Erich, et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Compendium Method IO-2.3 SAMPLING OF AMBIENT AIR FOR PM₁₀ CONCENTRATION USING THE RUPPRECHT AND PATASHNICK (R&P) LOW VOLUME PARTISOL® SAMPLER*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 40 s. EPA/625/R-96/010a
63. SAHAN, E; BRINK, H.M ; WEIJERS, E.P. *Carbon in Atmospheric Particulate Matter*. Nizozemsko : ECN, 2008. 22 s. ECN-E--08-060.
64. SLOSS, L. L.; SMITH, I. M. PM₁₀ and PM_{2.5}: an international perspective . *Fuel Processing Technology*. June 2000, Volumes 65-66, s. 127-141 .
65. *Spatial assessment of PM₁₀ and ozone concentrations in Europe : EEA Technical Report*. Copenhagen, 2009. 54 s. ISBN 978-92-9167-988-1.
66. *TCRTecora* [online]. c2005 [cit. 2011-03-12]. Multistage Impactor for PM₁₀ and PM_{2.5} mod. MSSl. Dostupné z WWW: <http://www.tcrtecora.com/en/pdf/linea_emissioni/EL%201.106.01%20%5BMSSl%20Impactor%5D1-2e.pdf>.
67. THEAKSTON, F. et al. *Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution*. Copenhagen : World Health Organization, 2006. 113 s.

68. *Trust.Science.Inovation* [online]. c2004 [cit. 2011-03-01]. Particle Instruments: Model 3321 Aerodynamic Particle Sizer® Spectrometer. Dostupné z WWW: <http://tsi.com/uploadedFiles/Product_Information/Literature/Spec_Sheets/3321.pdf>.
69. ULBRICHOVA, I. *Hospodaření v imisních oblastech: Těžké kovy*. [online]. 2005-2008 [cit. 2010-10-06]. Dostupné z WWW: <http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm>.
70. VILLANYI, V. *Air Pollution*. Rijeka: Sciyo, 2010. Sources, Distribution and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter, s. 378. ISBN 978-953-307-143-5.
71. VODIČKA, P.; SCHWARZ, J.; SMOLÍK, J. Analýza elementárního a organického uhlíku v aerosolech: křížovka vs. zástavba. In *SBORNÍK KONFERENCE:Čejkovice 2009*. Praha: Česká aerosolová společnost, 2009. s. 78. ISBN 978-80-86186-20-7.
72. Vyhláška č. 373/2009 Sb., kterou se mění vyhláška 553/2002 Sb., kterou se stanoví hodnoty zvláštních imisních limitů znečišťujících látek, ústřední regulační řád a způsob jeho provozování včetně seznamu stacionárních zdrojů podléhajících regulaci, zásady pro vypracování a provozování krajských a místních regulačních řádů a způsob a rozsah zpřístupňování informací o úrovni znečištění ovzduší veřejnosti.
73. *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Summary of risk assessment*. Ženeva: WHO, 2006. 22 s.
74. WINBERRY, W. et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Compendium Method IO-1.2 DETERMINATION OF PM₁₀ IN AMBIENT AIR USING THE THERMO ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS (FORMERLY WEDDING AND ASSOCIATES) CONTINUOUS BETA ATTENUATION MONITOR*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 39 s., EPA/625/R-96/010a
75. WINBERRY, W. et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Compendium Method IO-1.2 DETERMINATION OF PM₁₀ IN AMBIENT AIR USING THE THERMO*

- ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS (FORMERLY WEDDING AND ASSOCIATES) CONTINUOUS BETA ATTENUATION MONITOR*. Cincinnati U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 33 s. EPA/625/R-96/010a
76. WINBERRY, W. et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air : Compendium Method IO-2.1 SAMPLING OF AMBIENT AIR FOR TOTAL SUSPENDED PARTICULATE MATTER (SPM) AND PM10 USING HIGH VOLUME (HV) SAMPLER* Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268 June. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 78 s. EPA/625/R-96/010a
77. WINBERRY, W. et al. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Method IO-2.2 Sampling of ambient air for PM10 using an Andersen dichotomous sampler*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 35 s. EPA/625/R-96/010a
78. YTTRI, K. E. et al. Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2007, 7, s. 5711–5725.
79. YTTRI, K. E. et al. *EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe: EMEP Report 4/2010 - Transboundary particulate matter in Europe Status report 2010*. Norsko: Norwegian Institute for Air Research, 2010. 142 s.
80. SKÁCEL F., TEKÁČ V. *Analýza ovzduší: Stanovení hlavních znečišťujících látek v odpadních plynech*. VŠCHT Praha 2002, 191 stran, ISBN 80-7080-483-1..

Seznam obrázků

obrázek č. 1 Srovnání klíčových zdrojů PM ₁₀ v západní a východní Evropě	11
obrázek č. 2 Tvary částic vázaných v prachových částicích.....	20
obrázek č. 3 Vzorkovací systém pro interní filtraci	24
obrázek č. 4 Vícetupňový impaktor pro PM ₁₀ a PM _{2,5} , mod. MSSI.....	25
obrázek č. 5 Princip třídění částic	29
obrázek č. 6 Aparatura TEOM Series 1400a	31
obrázek č. 7 Schéma oscilačních mikrovah TEOM.....	32
obrázek č. 8 Andersen continuous beta attenuation monitor	34
obrázek č. 9 Thermo Environmental Instruments continuous beta attenuation monitor	35
obrázek č. 10 Vysokoprůtokové zařízení (High Volume Sampler HVS 30.2 / HVS 60.2)	36
obrázek č. 11 Portable Aethalometer Model AE42	40
obrázek č. 12 SootScan Model OT21 Transmissometer.....	41
obrázek č. 13 PAS 2000 CE.....	42
obrázek č. 14 Princip fungování přístroje PAS 2000CE	42
obrázek č. 15 Aerodynamický spektrometr částic firmy TSI	43
obrázek č. 16 Barevný systém CIE Lab.....	45
obrázek č. 17 Korelační závislost parametru L ₁ a L ₂	47
obrázek č. 18 Korelační závislost parametru a ₁ a a ₂	47
obrázek č. 19 Korelační závislost parametru b ₁ a b ₂	48
obrázek č. 20 Korelační závislost mezi uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro celý soubor dat	50
obrázek č. 21 Korelační závislost mezi prvky uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro filtry černé barvy	51
obrázek č. 22 Korelační závislosti mezi uhlíkem, dusíkem a vodíkem pro filtry hnědošedé až šedé barvy.....	52

obrázek č. 23 Procentuální zastoupení elementárních prvků.....	53
obrázek č. 24 Hmotnostní zastoupení prvků v mg/kg	57
obrázek č. 25 Vzorkovače PM provozované ČHMÚ na manuálních měřicích stanicích....	64

Seznam tabulek

tabulka č. 1 Procentuální zastoupení emisí PM ₁₀ z různých zdrojů spalování	12
tabulka č. 2 Koncentrační rozpětí kovů pro částice původu městského, zemědělského a volné přírody.....	18
tabulka č. 3 Hodnoty měření barevného spektra.....	46
tabulka č. 4 Obsah základních prvků v PM ₁₀ , lokalita Ostrava - Přívoz	48
tabulka č. 5 Korelační závislost základních prvků (C, N, H) na barevných parametrech ...	49
tabulka č. 6 Hodnoty stopových prvků I. část.....	54
tabulka č. 7 Hodnoty stopových prvků II. část	55
tabulka č. 8 Hodnoty koeficientu korelace pro barvené parametry a prvky	55
tabulka č. 9 Hodnoty koeficientu korelace pro elementární prvky s měřenými prvky.....	55
tabulka č. 10 Hodnoty korelačního koeficientu mezi prvky	56
tabulka č. 11 Počet dnů s koncentrací PM ₁₀ vyšší než denní limit	60
tabulka č. 12 Maximální denní koncentrace PM ₁₀ v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	60